N° D'ORDRE
46

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Monique FÉTIVEAU
Licenciée ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TITANATES MIXTES DE BARIUM ET DE STRONTIUM

Soutenue le 28 Juin 1961 devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD..... Président
Ch. EYRAUD.....
S. TEICHNER..... Membres du Jury
L. EYRAUD.....

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

N° D'ORDRE
46

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Monique FÉTIVEAU
Licenciée ès-Sciences

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES TITANATES MIXTES DE BARIUM
ET DE STRONTIUM

Soutenue le 28 Juin 1961 devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD..... . Président
Ch. EYRAUD.....
S. TEICHNER..... } Membres du Jury
L. EYRAUD.....

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyens Honoraires

M. LONGCHAMBON
M. DOUIN
M. MOUSSA

Professeurs Honoraires.

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA.

Doyen.

M. GAUTHIER H.

Assesseur.

M. BRACONNIER

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Botanique

../..

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
MESNARD	Physique
DREUX	Chimie Organique
GRANDMONTAGNE	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
TEICHNER	Chimie Industrielle
GAUME	Physique
MERLIN	Chimie M.P.C.
PACHECO	Chimie Biologique
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

Maîtres de Conférences.

MM. DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
PHILBERT	Physique nucléaire
BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
DAVID L.	Géologie
GAUTHIER J.	Chimie
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
PERES	Physiologie
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie Appliquée
MelleMAITROT	Physique
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
DUFAY M.	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
Mme ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire.

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

TABLE DES MATIERES.

Introduction 1

PREMIERE PARTIE.

Chapitre I. Etude des diélectriques 3

Chapitre II. Cristaux ferroélectriques et antiferroélectriques 10

Chapitre III. Les ferroélectriques de type pérovskite 15

DEUXIEME PARTIE.

Chapitre I. Préparation des échantillons 25

Chapitre II. Dispositif expérimental 28

Chapitre III. Résultats et graphiques 30

Chapitre IV. Interprétation des résultats 46

Conclusion 55

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0034

I N T R O D U C T I O N .

-o-o-o-o-

Ce travail a pour but l'étude diélectrique des solutions solides ferroélectriques des titanates de bafium et de strontium à l'état céramique.

Les titanates de Barium et de Strontium sont miscibles en toute proportion et donnent des cristaux mixtes $(Ba_x, Sr_{1-x}) TiO_3$. Il est important de savoir si la permutation des ions Ba et Sr se fait au hasard ou si certains pourcentages molaires entrainent des propriétés particulières de ces solutions solides. Dans le premier cas les caractéristiques diélectriques des mélanges varieront d'une manière continue, dans le second cas, certaines proportions donneront un arrangement ordonné des ions Ba et Sr dans le réseau mixte, causant ainsi des propriétés diélectriques particulières.

De nombreux travaux ont déjà été entrepris sur les solutions solides à base de titanate de Barium, mais les résultats varient d'un expérimentateur à l'autre.

Nous avons préparé systématiquement des échantillons dans les mêmes conditions de granulométrie, de compression et de frittage.

Des mesures de permittivité diélectrique en fonction de la température on déduit aisément la constante de Curie et le facteur de champ de chacun des échantillons.

Ce travail a été réalisé au laboratoire du Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur Lucien EYRAUD, Maître de Conférence à l'I.N.S.A, qui a dirigé notre recherche et dont les encouragements, critiques et suggestions nous ont constamment guidée. Par son dynamisme et sa sollicitude il nous a communiqué le goût de la recherche et la patience nécessaire à la réalisation de ces mesures.

../..

Que Monsieur le Professeur BERNARD trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être président de notre jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD pour la bienveillante attention qu'il nous a témoignée au cours de notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur TEICHNER d'avoir bien voulu nous faire l'honneur d'être membre de notre jury.

Nous remercions vivement nos collaborateurs et camarades du Laboratoire de Physique, en particulier Mademoiselle DIZIN pour l'aide très appréciée qu'elle nous a apportée au cours de nos mesures et pour la réalisation des graphiques, ainsi que Mademoiselle MIALON et Monsieur MONTAGNON pour leur participation à ce travail.

Nous ne saurions oublier nos camarades, Chefs de Travaux et Assistants à l'I.N.S.A, qui ont su créer l'ambiance d'amitié et de solidarité régnant au laboratoire.

-o-o-o-o-

PREMIERE PARTIE.

Chapitre I. Etude des diélectriques.

I. Grandeurs et relations fondamentales.

II. Causes de la polarisation des diélectriques.

III. Calcul théorique de la polarisation.

IV. Mesures expérimentales des polarisabilités.

Chapitre II. Cristaux ferroélectriques et antiferroélectriques.

I. Faits expérimentaux.

II. Les différents types de cristaux ferroélectriques.

III. Causes du phénomène de polarisation spontanée.

IV. Calculs théoriques.

Chapitre III. Les ferroélectriques de type pérovskite.

I. Généralités.

II. Le titanate de Barium

III. Solutions solides ayant pour base le $BaTiO_3$.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I.

ETUDE DES DIELECTRIQUES.

I. GRANDEURS ET RELATIONS FONDAMENTALES.

Tout diélectrique, placé dans un champ électrique, se polarise : les centres de gravité des charges positives et négatives se déplacent ; il y a apparition d'un moment électrique $d\vec{M}$ dans tout élément de volume $d\tau$.

On définit la polarisation électrique $\vec{P}$, comme étant le moment électrique par unité de volume.

$$\vec{P} = \frac{d\vec{M}}{d\tau}$$

Considérons un condensateur plan. Pendant la charge, le diélectrique se polarise. L'action d'une partie des charges des armatures (charges liées) va être annulée par celle des charges voisines et de signe contraire situées dans le diélectrique (fig. 1).

Les charges "libres" créent une différence de potentiel V et un champ électrique $\vec{E}$ entre les deux armatures.

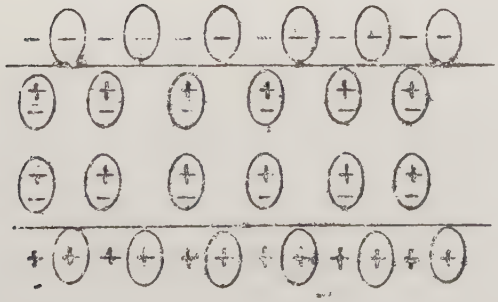


fig. 1 - ⊕ ⊖ : charges libres.

La valeur du champ créé par une couche plane infinie est $E = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}$

Ici, nous avons deux couches planes parallèles et une densité de charges libres $\sigma_1 = \sigma - P$.

L'expression du champ appliqué au diélectrique est

$$E = \frac{\sigma - P}{\varepsilon_0}$$

../..

On pose $\sigma = D_N$, composante normale de l'induction électrique D. La relation précédente devient

$$\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P}.$$

ε_o étant la permittivité du vide dans le système giorgi rationalisé.

On définit la susceptibilité électrique X_r comme le rapport de densité des charges liées aux charges libres.

$$X_r = \frac{P}{\varepsilon_o E}$$

on définit la polarisabilité α par la relation

$\overline{\mu} = \alpha E'$. $\overline{\mu}$: moment électrique moyen d'un dipôle
E' : champ local régnant dans le diélectrique.

d'où l'expression de la polarisation

$P = N\alpha E'$. N : nombre de dipôles par unité de volume.

II. CAUSES DE LA POLARISATION DES DIELECTRIQUES.

Dans les diélectriques, il n'existe pas des électrons libres de se déplacer, comme dans les métaux. Il y a des molécules ou des ions comportant les noyaux et le cortège électronique.

Lorsqu'on soumet un diélectrique à un champ, deux phénomènes se produisent :

1) Polarisation de déformation.

Le diélectrique possède primitivement des molécules où les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus. L'application d'un champ électrique tend à séparer ces centres, par déformation du nuage électronique : c'est la polarisation électronique.

D'autre part, les noyaux des différents atomes peuvent se partager inégalement les électrons, donc avoir des charges relatives différentes. Quand on applique un champ, il va se produire un déplacement de ces ions, c'est la polarisation atomique.

2) Polarisation d'orientation.

Quand le diélectrique est formé de molécules asymétriques, ayant un moment dipolaire permanent, le champ électrique tend à orienter les dipôles dans le même sens ; il y a apparition d'une polarisation résultante. Auparavant les molécules avaient une orientation quelconque et la polarisation totale était nulle.

../..

III. CALCULS THEORIQUES DE LA POLARISATION.

Ces calculs sont faits pour des diélectriques parfaits où tous les électrons sont liés aux noyaux. (1)

La susceptibilité X_r ne dépend pas du champ appliqué. Nous avons les relations établies précédemment :

$$\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P}$$

et $P = \varepsilon_o X_r E$

d'où $\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} (1 + X_r)$

ou $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ en posant $\varepsilon = \varepsilon_o (1 + X_r)$

Comme on a par définition : $K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$, il vient : $X_r = K - 1$.

Nous ferons le calcul de la polarisation dans le cas où il y a seulement polarisation de déformation, puis polarisation d'orientation, et enfin lorsque les deux types de polarisation s'ajoutent.

1) Polarisation de déformation.

Les dipôles sont induits par le champ électrique. Nous avons la relation

$$P = N \alpha E'$$

E' est le champ effectif agissant sur les dipôles, dont on cherche à expliciter la valeur.

Pour calculer le champ E' agissant sur un dipôle A, on suppose le dipôle, placé au centre d'une sphère au delà de laquelle le diélectrique est assimilé à un milieu continu.

Le champ E' sera la somme de trois contributions :

E : champ appliqué extérieurement.

E_2 : champ créé par les extrémités des dipoles sur la sphère considérée.

E_3 : champ dû aux dipôles se trouvant au voisinage immédiat de A.

On peut supposer que E_3 est nul pour un milieu où l'arrangement des dipôles est désordonné ou au contraire de forte symétrie.

Il faut calculer E_2.

Soit σ la densité superficielle des charges sur la sphère : voir fig. 2

$\sigma = P_N$ $\quad$ P_N = projection de P sur les normales à la sphère

$\sigma = P \cos \theta$

../..

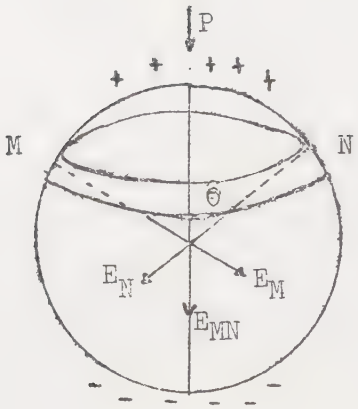


fig. 2

Les points M et N créent deux champs dont les composantes horizontales se neutralisent, le champ résultant

$$E_{MN} = 2\, E_M \cos\theta$$

avec $E_M = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{q}{r_2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o\, r^2} \cdot \sigma\, dS$

Pour la couronne contenant M et N, dS vaut :

$dS = 2\pi r \sin\theta \,.\, r\, d\theta = 2\pi r^2 \sin\theta .\, d\theta .$

Intégrons pour toute la sphère

$$E_2 = \oint \frac{1}{4\pi\varepsilon_o\, r^2} \cdot P \cos\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta \cdot d\theta . \cos\theta .$$

$$E_2 = \frac{P}{2\varepsilon_o} \int_o^{\pi} \cos^2\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta .$$

$$E_2 = \frac{P}{2\varepsilon_o} \left[-\frac{\cos^3\theta}{3} \right]_o^{\pi}$$

$$E_2 = \frac{P}{3\varepsilon_o}$$

Le champ effectif vaut donc $\boxed{E' = E + \frac{P}{3\varepsilon_o}}$

Ceci est l'expression du champ effectif de Lorentz.

En utilisant la définition : $X_r = K - 1 = \frac{P}{\varepsilon_o E}$

il vient $E' = E \cdot \frac{K+2}{3}$. D'autre part : $P = N\alpha(E') = X_r\, \varepsilon_o\, E$

Eliminons E' entre les deux expressions précédentes, il vient :

$$\frac{N\alpha}{3\varepsilon_o} = \frac{K-1}{K+2}$$

Le nombre d'Avogadro $\mathcal{N} = \frac{N \cdot M}{\rho}$

D'où

$$\boxed{\mathcal{N}\alpha = 3\varepsilon_o \frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{\rho}}$$

$\mathcal{N}\alpha$ = polarisabilité molaire

Cette équation de Clausius-Mosotti permet d'obtenir la polarisabilité α à partir des valeurs expérimentales de K.

../..

Cette équation ne donne que des résultats approchés lorsque la symétrie cristalline de la substance est trop faible pour être assimilée à une symétrie sphérique.

2) Polarisation d'orientation.

Les dipôles permanents soumis à l'action du champ E' tendent à s'aligner dans sa direction ; ils sont génés par l'agitation thermique.

Dans ce calcul, nous admettrons que les dipôles sont sans action mutuelle, qu'ils peuvent prendre n'importe quelle orientation par rapport à la direction du champ, et que leur moment μ est indépendant de la température.

L'énergie potentielle d'un dipôle faisant un angle θ avec le champ est

$$W = -\mu E' \cos\theta .$$

Le nombre de dipôles pointant dans cette direction est d'après la statistique de Boltzmann :

$$N = A \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \, d\Omega \qquad \text{si } d\Omega \text{ est l'angle solide considéré}$$

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta \cdot d\theta .$$

Chaque dipôle agit par sa composante $\mu \cos\theta$ selon la direction du champ ; le moment moyen que l'on peut observer macroscopiquement est égal à la somme des projections des moments sur l'axe E', divisé par le nombre de dipôles.

$$\overline{\mu} = \frac{\int_0^{\pi} A \cdot e^{+\frac{\mu E' \cos\theta}{kT}} \cdot \mu \cos\theta \cdot 2\pi \sin\theta \cdot d\theta}{\int_0^{\pi} A \cdot e^{+\frac{\mu E' \cos\theta}{kT}} \cdot 2\pi \sin\theta \cdot d\theta}$$

Posons $x = \frac{\mu E'}{kT}$ Il vient finalement

$$\boxed{\frac{\overline{\mu}}{\mu} = \coth x - \frac{1}{x} = L(x)}$$

Ceci est l'expression de la fonction de Langevin.

La figure 3 reproduit la courbe représentative de cette fonction qui fut découverte par Langevin pour le paramagnétisme, et appliquée aux diélectriques par Debye.

Pour que les dipôles soient tous orientés dans le sens du champ, il faut des champs très intenses ou des températures très basses.

../..

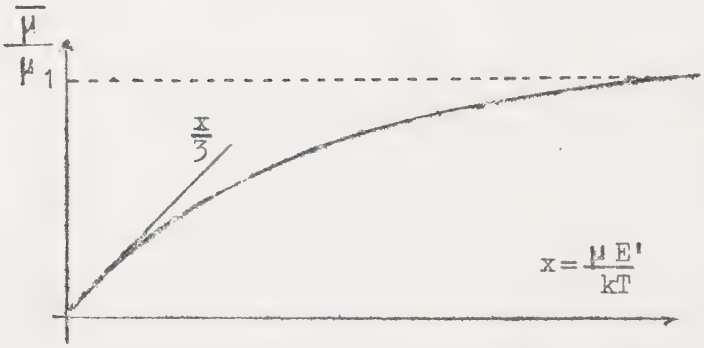


fig. 3

Lorsque x est faible, on peut assimiler la courbe à sa tangente à l'origine qui a pour expression $\frac{x}{3}$.

Il vient alors :

$$\frac{\overline{\mu}}{\mu} = \frac{E'}{3\,kT}$$

ou $$\overline{\mu} = \frac{\mu E'}{3\,kT}$$

3) Somme des deux types de polarisation.

Nous avons la formule générale $\overline{\mu} = \alpha E'$

Dans le cas de dipôles permanents soumis à un couple de la part du champ, on voit que

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3\,kT}$$

Lorsqu'on ajoute la polarisation induite, il faut introduire deux autres coefficients

α_e : polarisabilité électronique

α_a : polarisabilité atomique.

L'expression du moment moyen devient alors :

$$\overline{\mu} = (\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3\,kT})\, E'.$$

La définition de la susceptibilité X étant $X = K-1 = \frac{P}{\varepsilon_o E} = \frac{N\overline{\mu}}{\varepsilon_o E}$, nous pouvons écrire :

$$K - 1 = \frac{N\,(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3\,kT})\, E'}{\varepsilon_o\, E}$$

Si l'on fait l'approximation (très grossière) que $E' \simeq E$, on obtient :

$$K = 1 + \frac{N}{\varepsilon_o}\,(\alpha_e + \alpha_e + \frac{\mu^2}{3kT})$$

IV. MESURES EXPERIMENTALES DES POLARISABILITES.

La mesure de la constante diélectrique K avec un champ continu, donne une valeur de K qui englobe la contribution de tous les types de polarisation.

../..

$$K_{statique} = 1 + (\alpha_c + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT}) \quad \frac{N}{\varepsilon_o}$$

Si l'on utilise un champ alternatif de fréquence relativement élevée, les dipôles n'auront pas le temps de s'orienter pendant une alternance ils seront pratiquement "figés" et leur contribution à la constante diélectrique sera nulle.

En utilisant la formule de Clausius-Mosotti, on obtient la somme des polarisabilités électroniques et atomiques.

A une fréquence très élevée, les dipôles n'ont pas le temps de s'orienter ni même les ions de se déplacer.

On peut alors utiliser la relation de Lorentz-Lorentz, dérivée de celle de Clausius-Mosotti ; (relation de Maxwell $n^2 \simeq K$)

$$N\alpha = 3\,\varepsilon_o \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

α représente ici la polarisabilité électronique α_e.

n est l'indice de réfraction dans le spectre visible.

De la mesure de la constante diélectrique à ces diverses fréquences, on peut déduire la valeur du moment μ des dipôles, pour un composé dipolaire.

CHAPITRE II.

CRISTAUX FERROELECTRIQUES ET ANTIFERROELECTRIQUES.

I. FAITS EXPERIMENTAUX.

Certains cristaux possèdent une polarisation électrique spontanée indépendamment d'un champ électrique appliqué extérieurement.

Ces cristaux présentent des propriétés électriques analogues aux propriétés magnétiques de substances ferromagnétiques. Par analogie, on leur a donné le nom de substances ferroélectriques.

Les cristaux ferroélectriques montrent les propriétés suivantes :

- Dans une certaine gamme de température, ils ont un moment électrique spontané, et le diagramme P (E) a la forme classique d'un cycle d'hystérésis ferromagnétique.

- Si l'on chauffe la substance au delà d'une certaine température - dite "température de Curie" - la polarisation spontanée disparait, la relation P (E) devient linéaire, la substance est alors dans l'état paraélectrique.

- La transition entre les phases paraélectrique et ferroélectrique se manifeste par un pic très accentué de la constante diélectrique qui a d'ailleurs une valeur très élevée dans tout le domaine de température.

- Des analyses aux RX ont montré que le point de Curie correspond à un changement de structure cristalline. La zone ferroélectrique correspond à une structure de symétrie plus faible.

D'autres cristaux présentent une température de transition au-dessus de laquelle, ils ont les propriétés de l'état paraélectrique. Mais aucun trait caractéristique de l'état ferroélectrique n'apparait au-delà du

../..

point de transition. Ces cristaux ont reçu le nom d'antiferroélectriques.

II. LES DIFFERENTS TYPES DE CRISTAUX FERROELECTRIQUES.

Les cristaux ferroélectriques étudiés jusqu'alors peuvent être groupés en quatre familles de constitution chimique très différente (2).

1) Famille des tartrates.

Le type en est le sel de Rochelle $NaK\ C_4H_4O_6\ ,\ 4\ H_2O$ qui présente la particularité d'avoir sa zone ferroélectrique limitée par deux températures de Curie - 18° C et + 23° C.

Sa structure est monoclinique dans la zone ferroélectrique et orthorhombique pour les températures inférieures à - 18° C, et supérieures à 23° C.

Cette famille comprend deux groupes de structures différentes mais dont la disposition des ions tartrates est identique.

- Le groupe isomorphe du sel de Rochelle
- Un groupe de tartrates doubles ayant le Lithium pour l'un des cations et possédant une seule molécule d'eau de cristallisation.

Citons $Li\ NH_4\ C_4H_4O_6\ ,\ H_2O$.

L'analyse structurale de ces composés s'avère difficile et les auteurs n'ont pu se prononcer sur les facteurs prépondérants dans l'établissement de l'état ferroélectrique pour cette famille.

2) Famille de phosphates et arséniates diacides.

Le type en est le phosphate diacide de potassium KH_2PO_4 sa température de Curie est de 123° K. Pour les températures supérieures à 123° K, sa structure est quadratique. Pour les températures inférieures, le cristal est ferroélectrique et la symétrie est orthorhombique.

Différents auteurs sont d'accord pour reconnaître l'influence prépondérante de l'arrangement des noyaux H^+ dans l'apparition de ferroélectricité.

3) Famille des cristaux à octaèdre d'oxygène.

Il y a plusieurs groupes :

- groupe du niobate de cadmium : $Cd_2\ Nb_2\ O_7$
- groupe du trioxyde de tungstène où les octaèdres WO_6 sont groupés en chaînes.
- Groupe du type pérovskite. Le plus important.

../..

Le type en est le $BaTiO_3$, titanate de barium dont les propriétés seront décrites ultérieurement.

4) Famille du sulfate hexahydraté de guanidine et d'aluminium.

Ce composé ferroélectrique a été découvert récemment, sa formule chimique est :

$$NHC(NH_2)\ Al\ H(SO_4)_2\ ,\ 6\ H_2O.$$

Le point de Curie n'a pas pu être mis en évidence car le cristal se décompose, en perdant son eau de cristallisation à 100° C. la structure de ce composé est rhomboédrique.

Les cristaux antiferroélectriques appartiennent aux différentes familles.

Du type à octaèdre d'oxygène : WO_3 , $PbZrO_3$ et $NaNbO_3$

Du type phosphate et arséniatediacide, $NH_4\ H_2\ PO_4$ et $NH_4\ H_2\ AsO_4$

III. CAUSES DU PHENOMENE DE POLARISATION SPONTANEE.

La ferroélectricité est liée à l'existence de domaines où les dipôles permanents sont orientés spontanément dans la même direction sous l'effet d'un champ interne.

Pour qu'il y ait polarisation spontanée, il faut d'abord que la formation de dipôles soit possible, donc que les cristaux ne possèdent pas de centre de symétrie, tout au moins dans la zone ferroélectrique.

Cependant toutes les substances dont la structure n'a pas de centre de symétrie ne sont pas ferroélectriques.

Selon les différents auteurs, deux points ont été considérés comme responsables de l'apparition de la polarisation spontanée.

1). La grande mobilité de l'un des ions du réseau. C'est le cas pour le titanate de barium ; on a expliqué la ferroélectricité par le déplacement de l'ion titane dans l'octaèdre d'oxygène.

2). Une variation des liaisons entre ions et groupes d'atomes.

C'est le cas du phosphate diacide de Potassium, pour lequel l'apparition de ferroélectricité semble liée à une modification des liaisons H - O. (Théorie de Slater. Travaux de Frazer et Pepinsky).

Remarquons que les cristaux à caractère purement ionique sont

../..

rares, et qu'il faudra en général tenir compte des tensions que créent les liaisons homopolaires.

Les phénomènes expérimentaux n'ont pas encore été expliqués de façon satisfaisante, même pour un composé de structure simple tel que le titanate de barium.

IV. CALCULS THEORIQUES ET PREVISION DU CHANGEMENT DE PHASE.

Nous avons rapporté dans un précédent chapitre les théories quantitatives relatives aux diélectriques non polaires ou dans lesquels les dipôles sont sans action réciproque.

Il faut ici envisager le cas de dipôles couplés par action mutuelle et orientésdans le même sens à l'intérieur dun domaine. Ceci, pour la zone de températures où l'échantillon est ferroélectrique.

Dans la zone paraélectrique nous pouvons supposer raisonnablement que les dipôles, s'ils existent, sont assez mobiles pour s'orienter dans toutes les directions. A ce mouvement incessant dorrespond un moment résultant macroscopique nul.

L'agitation thermique empèche l'organisation du système de dipôles,qui sera possible seulement à partir d'une température déterminée comme le montre le raisonnement suivant (3).

Le champ interne peut s'exprimer par la relation suivante

$$E' = E + \beta \frac{P}{\varepsilon_0}$$

où le facteur β remplace le 1/3 : facteur de Lorentz. β dépend de la géométrie de la structure considérée.

Considérons le système de dipoles tournant sans action réciproque. Nous pouvons appliquer à ce système la fonction de Langevin simplifiée (tangente à l'origine de la courbe) car le champ appliqué est faible, ainsi que le champ interne puisque P est faible.

On peut écrire $\overline{\mu} = \frac{\mu^2 E'}{3 k T}$

$$\overline{\mu} = \frac{\mu^2 (E + \beta \frac{P}{\varepsilon_0})}{3 k T} \qquad \text{et puisque } P = N \overline{\mu}$$

$$P = \frac{N \mu^2}{3kT} (E + \frac{\beta P}{\varepsilon_0})$$

../..

$$P = \frac{\frac{N\mu^2 E}{3kT}}{1 - \frac{N\mu^2 \beta}{3kT\varepsilon_o}}$$

Lorsque la température s'approche de la valeur $T_c = \frac{N\mu^2 \beta}{3 k \varepsilon_o}$ la polarisation tend vers une valeur infinie.

En fait, il se produit alors une organisation des dipôles qui se fixent dans des positions parallèles à l'intérieur d'un domaine. Et la polarisation spontanée apparait.

En fonction de Tc, P s'écrit :

$$P = \frac{Tc/\beta}{T - Tc} \varepsilon_o E$$

D'où $$Xr = \frac{P}{\varepsilon_o E} \longrightarrow Xr = \frac{Tc/\beta}{T - Tc}$$

Cette théorie permet de retrouver la loi de Curie-Weiss obtenue expérimentalement :

$$\varepsilon_r = Xr + 1 = \frac{C}{T - T_c}$$

Les valeurs de ε_r étant très élevées nous pouvons écrire $\varepsilon_r \# X_r$

D'où

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T}{Tc/\beta} - \beta$$

La constante de Curie vaut Tc/β

La courbe $\frac{1}{\varepsilon_r} = f(T)$ permettra donc d'obtenir, les valeurs de Tc et du facteur de champ β, dans la zone paraélectrique.

C H A P I T R E III

LES FERROELECTRIQUES DE TYPE PEROVSKITE

I. GENERALITES.

La formule générale de cette famille de ferroélectriques est $A B O_3$

A : métal divalent tel que Ca, Ba, Sr, Pb

b : métal tétravalent tel que Ti, Zr, Sn, Th.

La structure de ces cristaux est cubique dans la gamme de température où ils sont paraélectriques (fig. 4)

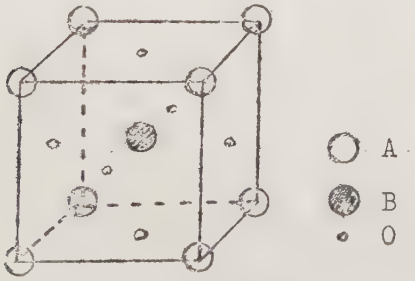


fig. 4

La compacité de cette structure est caractérisée par le facteur de tolérance

$$t = \frac{R_A + R_o}{\sqrt{2}\,(R_B + R_o)}$$

Lorsque t = 1, tous les atomes sont en contact les uns avec les autres. Le facteur t prend des valeurs comprises entre 0,8 et 1 pour les composés ferroélectriques, et la valeur 1,02 pour le titanate de barium (2)

Ce facteur t = 1,02 pour le $Ba TiO_3$, peut faire supposer que l'ion Ti^{4+} central a la possibilité de se déplacer à l'intérieur de l'octaèdre O_6. Ce fait a souvent été invoqué pour expliquer la ferroélectricité du Titanate de Barium. Il est prouvé maintenant que ce n'est pas la seule cause.

../..

Certains cristaux du type pérovskite sont antiferroélectriques, tels $Pb\ Zr O_3$ et $Pb\ Hf\ O_3$.

Il faut remarquer que des transitions ont lieu entre phases ferroélectriques et antiferroélectriques. Les énergies de ces deux phases sont très voisines.

De plus, certains cristaux présentent des propriétés ferroélectriques suivant un axe cristallographique et des propriétés antiferroélectriques dans une autre direction. On les nomme "ferriélectriques." (4)

De nombreux points restent à éclaircir malgré le grand nombre d'études poursuivies dans ce domaine. En particulier : les contributions des divers éléments du motif à la polarisation spontanée - ainsi que les causes de formation d'un état ferroélectrique plutôt que antiferroélectrique.

Nous allons étudier plus particulièrement le cas du Titanate de Barium.

II. LE TITANATE DE BARIUM.

1) Résultats expérimentaux.

De nombreuses études ont été faites sur ce composé dont les propriétés sont maintenant bien connues.

Rappelons que le Titanate de Barium présente une forme hexagonale non ferroélectrique et une forme pseudo-cubique ferroélectrique. Cette dernière subit des transformations structurales pour des températures voisines successivement de 120° C, 5° C et - 80° C.

Aux températures supérieures à 120° C, le Titanate de Barium a une structure cubique parfaite. Son comportement diélectrique est normal, à part la grande valeur de la permittivité diélectrique.

Dans cette zone on observe la loi de Curie-Weiss.

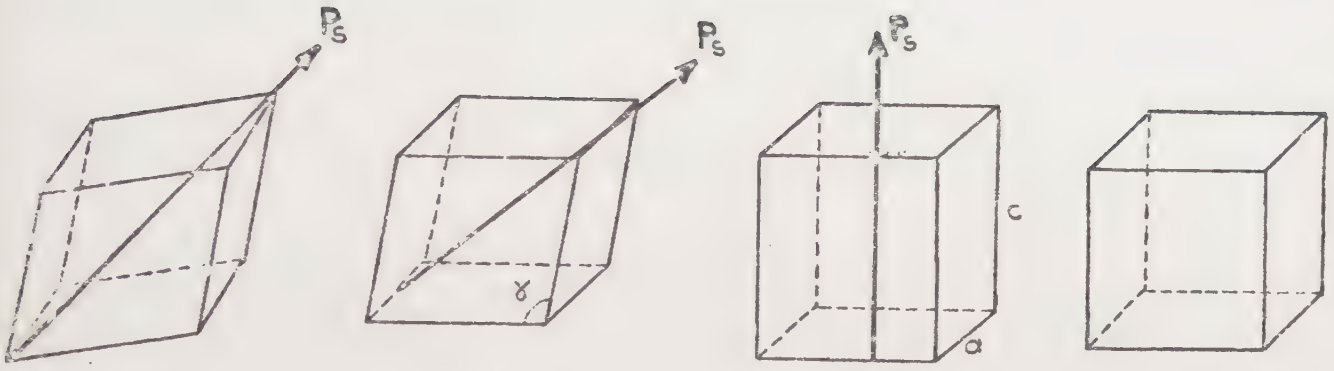
$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{C}{T - T_c}$$

T_c: température de Curie, voisine de la température de changement de phase.

Aux températures inférieures à 120° C, la polarisation spontanée apparait.

- Dans la zone de température comprise entre 120° C et 5° C la structure du $BaTiO_3$ est quadratique, avec un rapport $\frac{C}{a} = 1{,}01$ (fig. 5). La polarisation spontanée est orientée suivant l'axe C. Elle est de 26 μ coulomb/cm^2

../..



Structure rhomboèdrique | Structure orthorhombique | Structure quadratique | Structure cubique

Fig 5

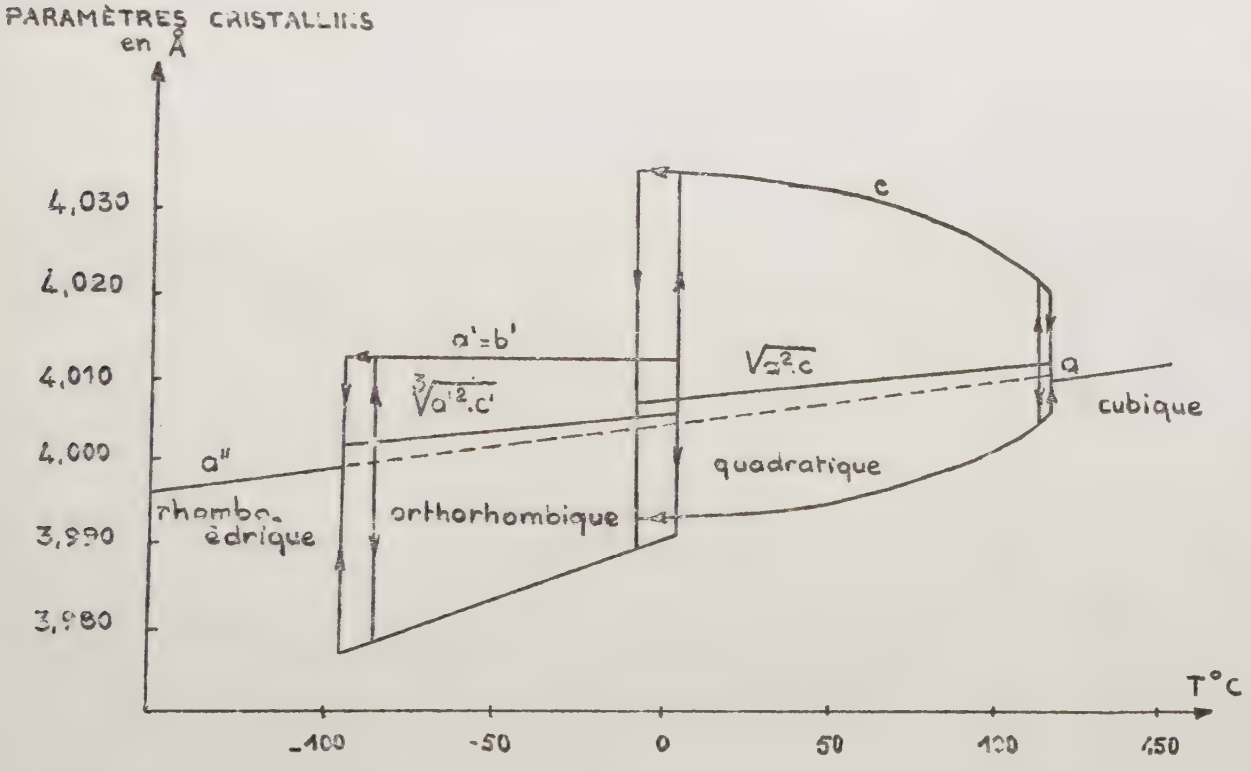


Fig 6

- Aux températures comprises entre 5° C et - 80° C, la structure est orthorhombique, avec $\delta = 90° 8'$. La polafisation spontanée bascule suivant l'axe (110) du cube initial.

- Aux températures inférieures à - 80° C la structure devient rhomboédrique ; la polarisation spontanée est alors dirigée suivant l'axe (111) du cube originel. (2)

La polarisation spontanée garde la même valeur dans toute la gamme ferroélectrique. Cependant les mesures de P_S se faisant sur un monocristal et selon une direction déterminée ; les valeurs de P_S trouvées pour les diverses structures sont dans les rapports $\sqrt{2}$ et $\sqrt{3}$.

Nous reproduisons fig. 7 les premières mesures obtenues par Merz (5) sur des cristaux à plusieurs domaines. La valeur de P_S trouvée par Merz dans ces mesures est inférieure aux dernières déterminations expérimentales de cet auteur sur un monocristal monodomaine.

La fig. 8 représente la variation de la permittivité relative d'un monocristal de $BaTiO_3$ en fonction de la température, toujours d'après les mesures de Merz.

Des études aux rayons X ont permis de déterminer les dimensions de la maille élémentaire du $BaTiO_3$ dans les quatre phases cristallines. Nous indiquons à la fig. 6, les résultats obtenus par Kay et Vousden dans ce domaine.(19)

Il est difficile de déterminer aux rayons X la place des divers atomes dans le motif, car il y a une incertitude sur les paramètres d'oscillation thermique et le barium a un pouvoir dispersif élevé.

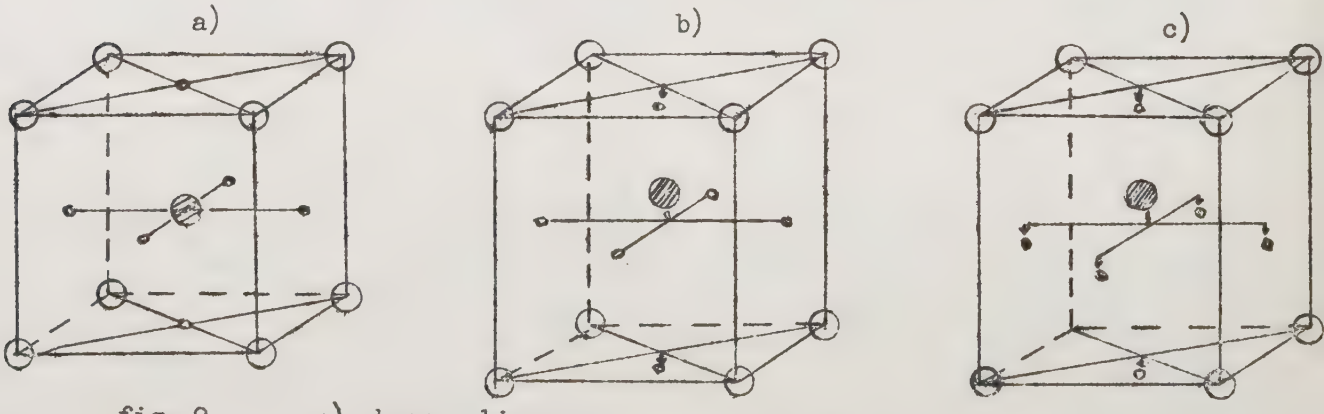


fig. 9 a) phase cubique.
b) phase quadratique - modèle de Känzig et 1° modèle d'Evans
c) phase quadratique - second modèle d'Evans.

../..

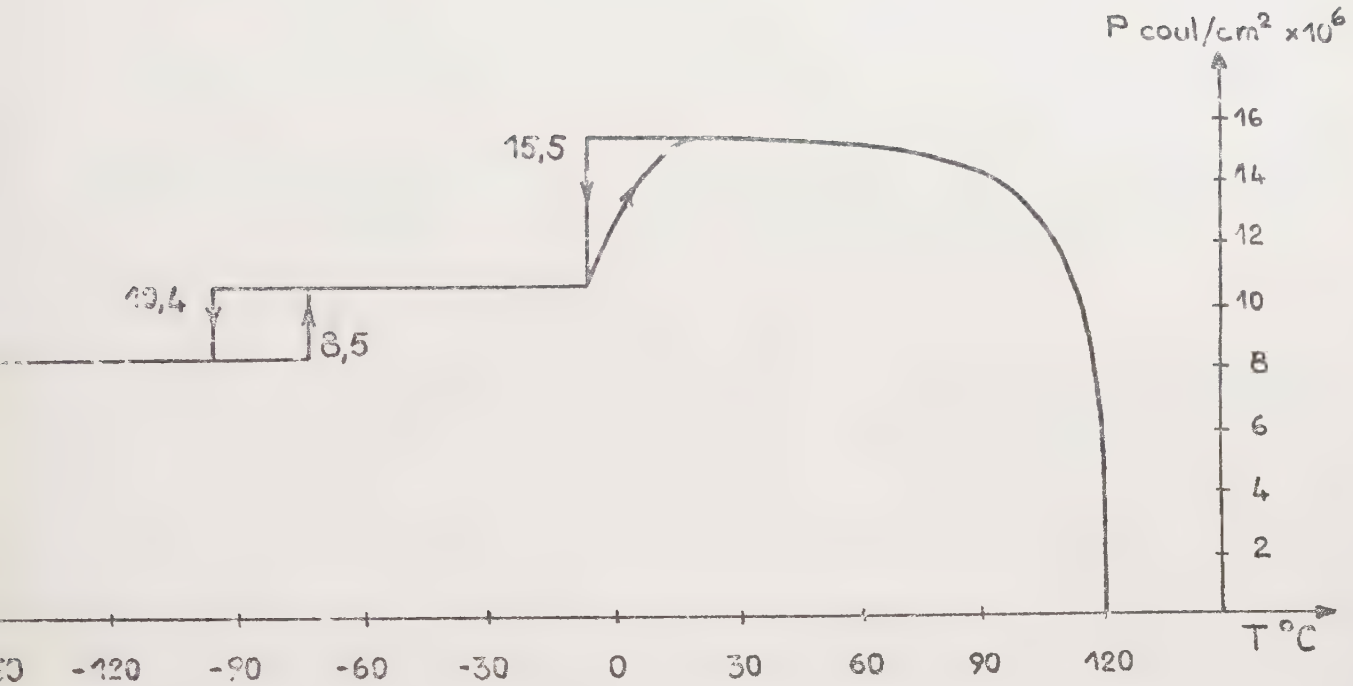

P coul/cm² x10⁶
16
14
12
10
8
6
4
2
15,5
13,4
8,5
T °C
-120
-90
-60
-30
0
30
60
90
120

Fig 7

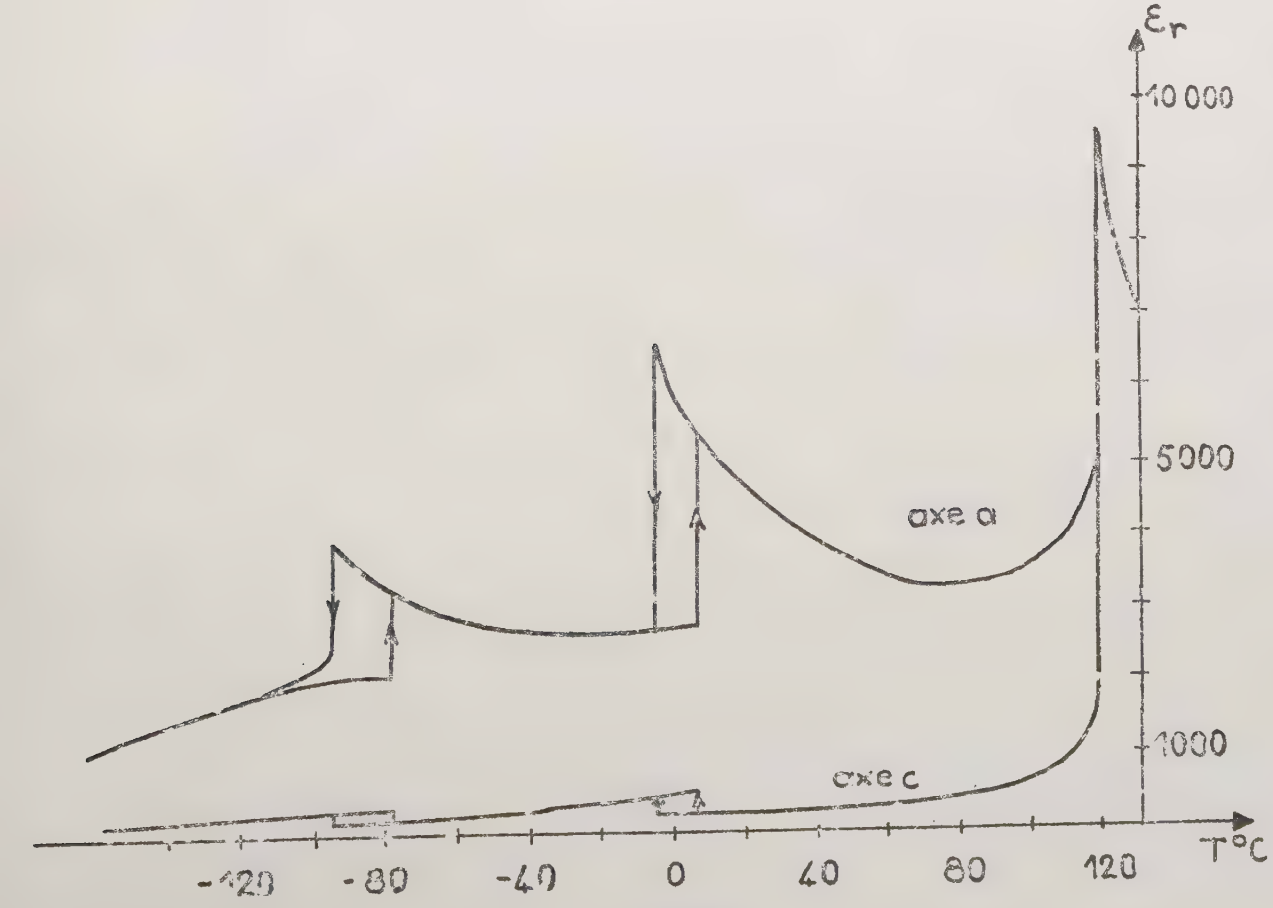

εr
10 000
5000
1000
axe a
axe c
T °C
-120
-80
-40
0
40
80
120

Fig 8

Le premier, Känzig entreprit une étude structurale du Titanate de Barium quadratique. Il aboutit au modèle suivant (fig. 9)

$$\delta z\ Ti = + 0{,}014 \qquad \delta z\ O_I = - 0{,}032 \qquad \delta z\ O_{II} = 0.$$

δz représente la variation de cote des ions par rapport à leur position dans la maille cubique, ces déplacements sont mesurés en fraction d'arête. Les atomes O_I sont ceux qui sont alignés avec Ti suivant l'axe C.

Après Känzig, Evans s'attacha au même problème et interpréta ses résultats expérimentaux de deux façons différentes :

1- $\delta z\ Ti = + 0{,}012 \qquad \delta z\ O_I = - 0{,}026 \qquad \delta z\ O_{II} = 0$

2- $\delta z\ Ti = + 0{,}015 \qquad \delta z\ O_I = - 0{,}024 \qquad \delta z\ O_{II} = - 0{,}020$

Ce second modèle fut rejeté par Evans car il supposait des valeurs peu probables pour les paramètres d'oscillation thermique.

Cependant des mesures effectuées par Pepinsky, Frazer et Danner qui ont utilisé la diffraction des neutrons, conduisent à des résultats voisins du second modèle d'Evans :

$$\delta z\ Ti = + 0{,}0139 \qquad \delta z\ O_I = - 0{,}0230 \qquad \delta z\ O_{II} = - 0{,}0143 \quad (2$$

sans qu'il y ait ici de valeurs anormales des paramètres d'oscillation thermique.

Les études thermodynamiques ont porté principalement sur la transition à 120° C entre phases cubique et quadratique.

La théorie de Devonshire ainsi que les expériences de Känzig et Maïkoff puis de Merz ont montré que cette transformation était du premier ordre : existence d'une chaleur latente de transformation, discontinuité de la polarisation spontanée et variation discontinue des paramètres du réseau.

En fait, les discontinuités sont faibles et la présence de contraintes mécaniques dans le cristal au point de transformation gêne beaucoup les mesures et risque d'influer sur les résultats.

(Des travaux sur cette question sont en cours dans notre laboratoire).

2) Interprétations théoriques.

Divers modèles ont été élaborés pour expliquer la forte valeur de la permittivité relative ε_r ainsi que sa variation en fonction de la température et l'apparition de la polarisation spontanée.

Le $BaTiO_3$ possède un indice de réfraction élevé 2,4, ce qui

../..

implique (formule de Lorentz-Lorenz) une forte polarisabilité électronique des différents constituants.

D'autre part, on peut supposer que l'espace libre laissé à l'ion Ti^{4+} à l'intérieur de l'octaèdre d'oxygène favorise une participation importante de cet ion à la polarisabilité ionique du réseau.

Zone paraélectrique.

Pour expliquer la dépendance de ε_r par rapport à la température, Von Hippel (3) fait intervenir l'existence de dipoles. Par contre Jonker et Van Santen (6) ne supposent pas une telle existence, et retrouvent par la théorie la loi expérimentale de Curie-Weiss.

Zone ferroélectrique.

La plupart des théories supposent que $BaTiO_3$ est un cristal ionique et que l'apparition de ferroélectricité estliée à des déplacements ioniques.

- Théories basées sur la mobilité de l'ion Titane.

Théorie de Mason-Matthias.

L'état ferroélectrique est dû à des forces électrostatiques à long rayon d'action. L'ion Titane qui possède, dans la structure cubique, six positions équivalentes, n'en possède plus que deux dans la phase quadratique. Le puits de potentiel, dans lequel se déplace l'ion Ti peut être schématisé selon la fig. 10 a.

fig. 10

Théorie de Slater

Slater suppose que l'ion Ti se déplace dans un puits de potentiel tel que celui de la fig. 10 b.

Il met en évidence l'importance des chaines Ti - O_I et la contribution des polarisabilités électroniques de tous les ions du réseau à la polarisation spontanée.

- Théories basées sur l'importance des ions oxygène.

Théorie de Jaynes.

Jaynes admet que les ions oxygène sont successivement expulsés des plans d'ion Barium, créant ainsi les différentes orientations de la polarisation spontanée.

../..

Il suppose alors que le déplacement de l'ion Ti est induit par celui des ions oxygène.

Théorie électronique.

L'importance primordiale est donnée à l'octaèdre d'ions oxygène, considéré comme un tout ; la polarisation spontanée serait le résultat d'une altération des niveaux d'énergie des états électroniques. (7)

- Théorie basée sur le caractère homopolaire des liaisons.

H. Megaw, insiste sur le caractère ionique partiel du cristal de $BaTiO_3$. Elle admet que la cause principale de l'apparition de polarisation spontanée est la modification des liaisons de covalence entre les ions.

Cette théorie suppose l'existence de forces à faible rayon d'action par opposition aux autres modèles.

D'autre part, H. Megaw donne la priorité à un fait qui n'est peut-être pas prépondérant, mais qui joue un rôle et que les autres auteurs avaient négligé.

III. SOLUTIONS SOLIDES AYANT POUR BASE LE $BaTiO_3$

Pour vérifier le rôle joué par les différents ions du Titanate de Barium dans les phénomènes de ferroélectricité, on les a remplacé par des ions de même groupe. C'est ainsi que le Barium a été remplacé par du Strontium, du Cadmium ou du Plomb (qui est d'un groupe différent). Le Titane a été remplacé par de l'étain ou du zirconium.

Le remplacement de Ba par Sr et celui de Ti par Sn ou Zr, a paru confirmer le rôle prépondérant du déplacement de l'ion central à l'intérieur de l'octaèdre O_6.

En effet, les ions Sn et Zr sont plus gros que Ti, tandis que Sn est plus petit que Ba. Dans tous les cas, l'espace laissé à l'ion central est diminué et l'on a observé alors une diminution des propriétés ferroélectriques, en particulier de la température de transition.

Quand le Pb remplace Ba, il y a augmentation de cette température bien que Pb ait un diamètre inférieur à celui de Ba. D'autre part, toutes les anomalies liées à la transition entre phases sont beaucoup plus accentuées pour $PbTiO_3$ que pour $BaTiO_3$. L'étude structurale de $PbTiO_3$ conduit à un modèle très différent de celui de $BaTiO_3$: il n'y a pas distorsion de l'octaèdre O_6, par contre on observe un déplacement important des ions Pb qui jouent alors un rôle prépondérant dans l'apparition de ferroélectricité

../..

De ces expériences, nous pouvons conclure que selon les configurations électroniques des constituants, les liaisons entre ions peuvent varier et donner l'importance déterminante à tel ou tel ion.

Cependant, il faut noter que le raisonnement basé sur la comparaison entre le volume des ions et le déplacement des points de transformation semble peu logique.

En effet, il est normal que l'addition de Pb au $BaTiO_3$ élève la température de Curie, puisque $PbTiO_3$ est quadratique à température ambiante, et ne devient cubique qu'à partir de 490° C. De même, $SrTiO_3$ étant cubique à température ambiante il est logique qu'un composé (Ba,Sr) TiO_3 ait un point de transformation inférieur au titanate de barium pur.

Pour pouvoir tirer des conclusions valables de tels remplacements, il faudrait faire des mesures de polarisation spontanée.

De nombreuses études ont été entreprises sur le mélange (Ba,Sr) TiO_3. Retenons les travaux de H. Gränischer et O. Jakits (8) et ceux de Smolenski et Roslachef. (9)

Ces auteurs sont d'accord sur la variation de la température de transition avec le pourcentage en strontium, mais leurs résultats ultérieurs sont en contradiction.:

Gränischer et Jakits trouvent que la hauteur et l'exiguité du pic de ε_r ne dépendent pas de la composition des solutions solides, mais le pourcentage 35 % Sr donne un pic très supérieur à tous les autres $\varepsilon_r = 19\,000$ (fig. 11)

Ils obtiennent d'autre part un maximum de polarisation spontanée pour 64 % Sr,

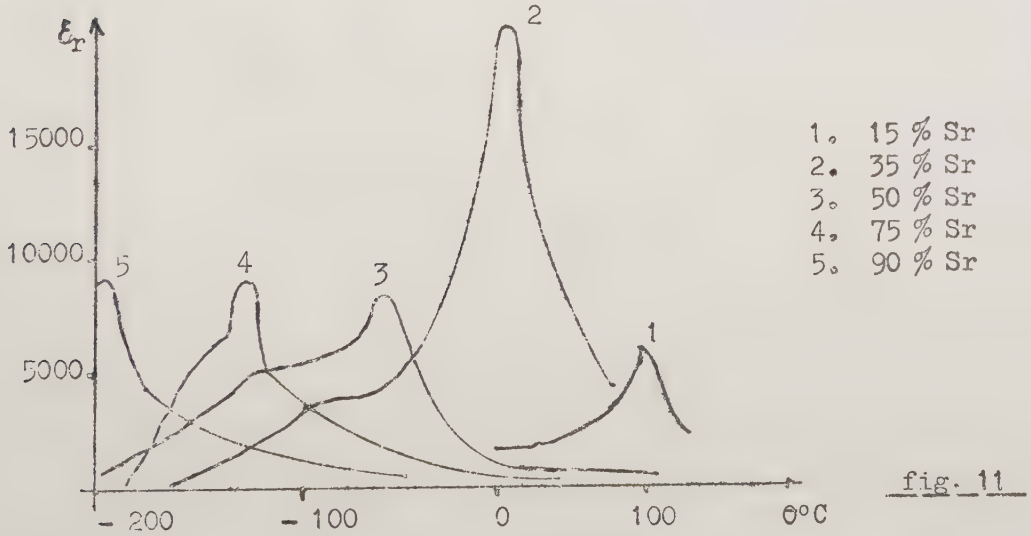
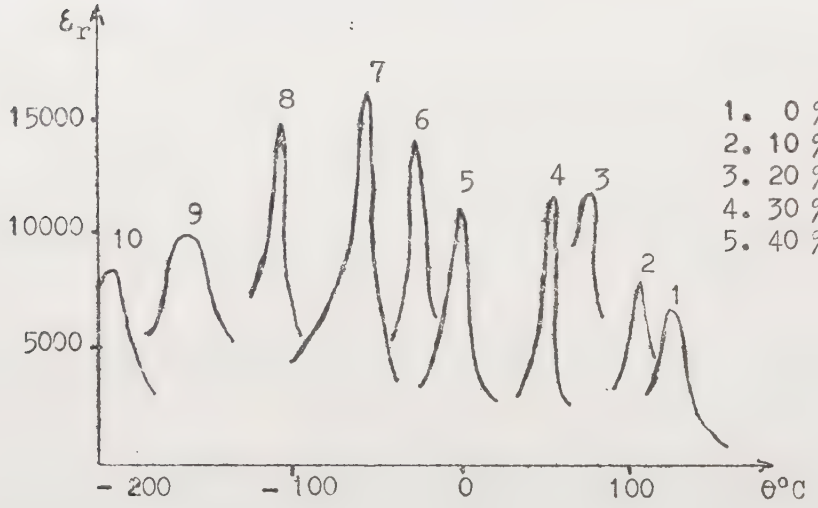


fig. 11

../..

Les auteurs russes font une étude de la répartition $\varepsilon_r = f(\theta)$ pour différentes fréquences. Ils obtiennent des courbes en cloche avec le maximum de ε_r au voisinage de 60 % Sr. Fig (12)

Leurs mesures de la polarisation spontanée et du champ coercitif montrent que ces grandeurs diminuent avec l'augmentation du pourcentage en strontium, mais cette diminution n'est pas régulière et il apparait de petites variations en sens opposé.



1. 0 % Sr
2. 10 % Sr
3. 20 % Sr
4. 30 % Sr
5. 40 % Sr
6. 50 % Sr
7. 60 % Sr
8. 70 % Sr
9. 80 % Sr
10. 90 % Sr

fig. 12

DEUXIEME PARTIE

Chapitre I. Préparation des échantillons.

Chapitre II. Dispositif expérimental.

I. Cellule de mesures.

II. Mesure des températures.

III. Mesure de la permittivité et des pertes diélectriques.

Chapitre III. Résultats et graphiques.

I. Influence des conditions de préparation des échantillons.

II. Mesures systématiques. Courbes expérimentales et récapitulatives.

III. Vérification de la loi de Curie-Weiss.
Calcul de la constante de Curie et du facteur de champ.

Chapitre IV. Interprétation des résultats.

I. Possibilité de l'existence d'une surstructure dans le réseau (Ba,Sr) TiO_3.

II. Nature du titanate de strontium.

III. Vérification des valeurs du facteur de champ.

IV. Remarques à propos des courbes expérimentales.

V. Calcul théorique de la température de transition entre phases cubique et quadratique.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I.

PREPARATION DES ECHANTILLONS.

La technique de préparation des céramiques a été précédemment utilisée et décrite par L. Eyraud (10).

Nous avons préparé une quinzaine de solutions solides allant du $BaTiO_3$ pur au $SrTiO_3$ pur.

La réaction aboutissant au Titanate mixte de Barium et de Strontium est :

$$x\ Ba\ CO_3 + (1-x)\ Sr\ CO_3 + TiO_2 \longrightarrow (Ba_x\ Sr_{1-x})\ TiO_3 + CO_2\uparrow$$

Nous avons utilisé des produits Merck.

Nous mélangeons les carbonates et l'oxyde de Titane dans les proportions voulues. Pour obtenir un mélange satisfaisant entre poudres fines, nous laissons les produits, en suspension dans l'eau, dans un broyeur à boulets pendant une dizaine d'heures.

Les mélanges sont étuvés, puis portés à une température de 1100° C pendant une heure ; la réaction de synthèse du métatitanate de Barium et de Strontium se produit alors.

Le (Ba,Sr) TiO_3 obtenu est broyé et mélangé à du collodion dilué dans l'alcool. La poudre est tamisée sur une grille d'ouverture 0,18 mm.

La solution alcoolique de collodion sert de liant pour le matriçage. Il s'est avéré nécessaire de diluer fortement le collodion pour éviter l'éclatement des pastilles au cours du frittage.

../..

Les poudres sont comprimées dans la matrice dont nous donnons le schéma figure 13.

Les pastilles sont frittées pendant une heure à la température de 1400° C. A leur sortie du four, nous obtenons des pastilles céramiques d'un diamètre voisin de 9 mm et d'une épaisseur de quelques millimètres.

Nous métallisons ces échantillons sur leurs faces planes. Nous utilisons un vernis à l'argent : Argalvan II Z, Dégussa, qui après être porté à 700° C, donne une pellicule conductrice très adhérente.

Il faut noter que la pureté des produits utilisés, les conditions de travail et surtout de frittage ont une influence considérable sur les propriétés diélectriques des échantillons.

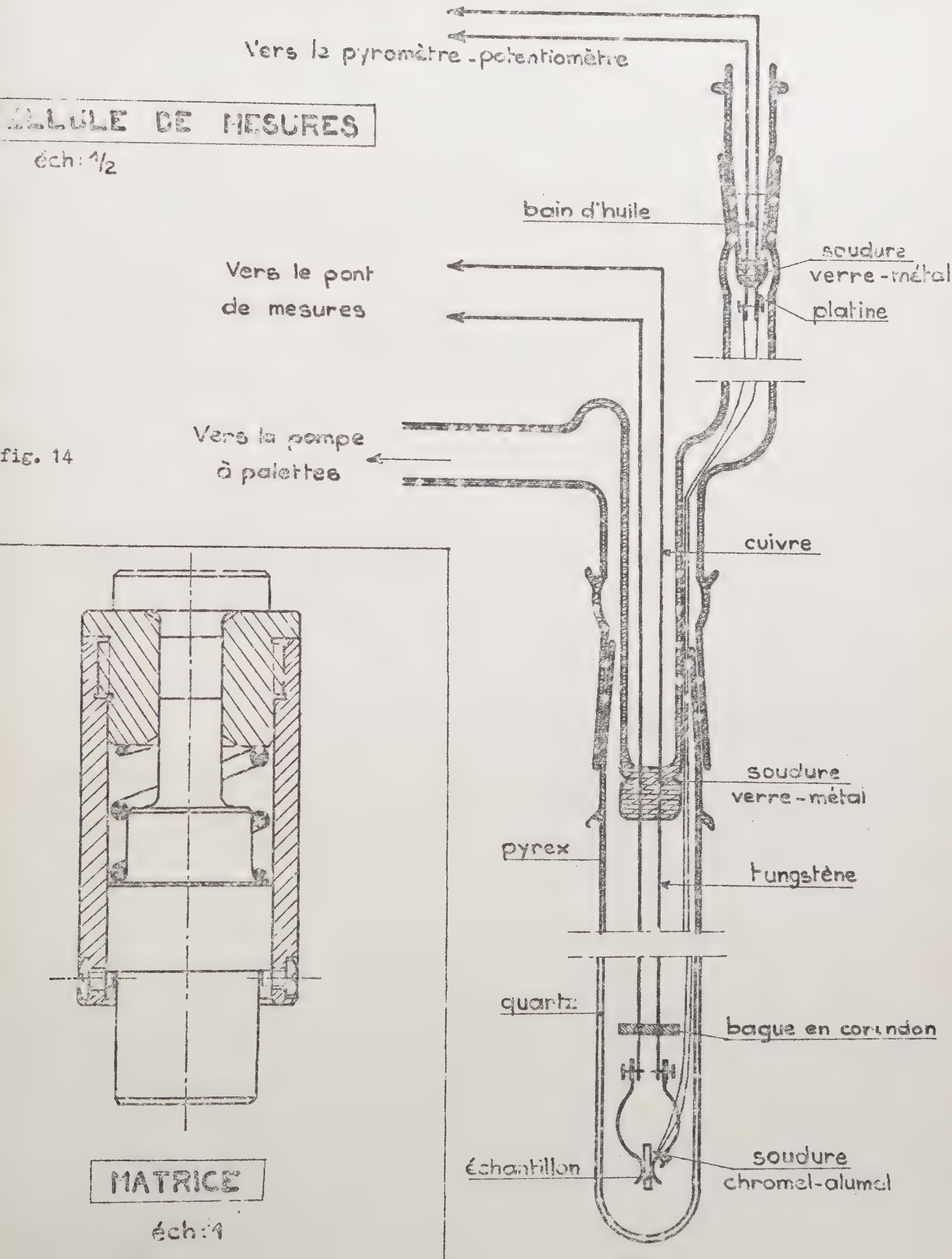

Vers le pyromètre - potentiomètre
CELLULE DE MESURES
éch: 1/2
bain d'huile
soudure
verre - métal
platine
Vers le pont
de mesures
Vers la pompe
à palettes
cuivre
soudure
verre - métal
pyrex
tungstène
quartz
bague en corindon
échantillon
soudure
chromel-alumel
MATRICE
éch: 1

fig. 14

C H A P I T R E II.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Il s'agit de mesurer la capacité des échantillons, sur une gamme assez étendue de températures.

I. CELLULE DE MESURE.

Nous plaçons l'échantillon dans l'enceinte réalisée par L. Eyraud et légèrement modifiée pour nos mesures (fig. 14)

Le condensateur est maintenu par une pince en nickel qui assure en même temps le contact électrique.

Nous faisons un vide primaire dans la cellule de mesure. Aux basses températures, cette précaution évite le dépot d'une pellicule de glace sur l'échantillon.

En plongeant l'enceinte dans un bain d'azote liquide, on peut refroidir l'échantillon jusque vers - 150° C.

Un manchon chauffant permet d'atteindre des températures voisines de 300° C.

II. MESURE DES TEMPERATURES.

Nous utilisons un thermocouple chromel-alumel dont la soudure chaude est placée le plus près possible de l'échantillon. Les jonctions tenant lieu de soudure froide sont plongées dans un bain d'huile dont la température est repérée au thermomètre à mercure (fig. 14).

Cette température est d'ailleurs très voisine de l'ambiante,

../..

quelque soit celle régnant dans l'enceinte.

L'absence de soudure froide chromel-alumel, ainsi que celle des fils de compensation ne nous permet pas d'avoir une précision supérieure au demi degré pour nos mesures de température.

La force électromotrice du couple est mesurée au pyromètre potentiomètre M.E.C.I type ESPM. On obtient la température de l'échantillon par référence à la table d'étalonnage du couple en tenant compte de la correction de soudure froide.

III. MESURE DE LA PERMITTIVITE ET DES PERTES DIELECTRIQUES.

Nous mesurons la capacité des condensateurs plans et nous obtenons la permittivité relative du diélectrique par les formules :

$$C = \frac{\varepsilon S}{e} \qquad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

La mesure des capacités a été faite au pont universel Muirhead D 897 B, qui, dans la gamme utilisée, donne les résultats à 1 % près.

La fréquence utilisée est 1000 cycles/seconde et la tension alternative appliquée aux échantillons est voisine de deux volts.

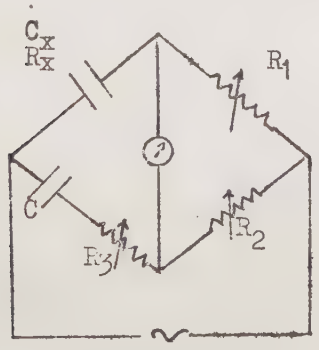


fig. 15

Le pont Muirhead est du type "a résistance en série". Il possède une gamme étendue de mesure des pertes diélectriques allant jusqu'à $tg\delta = 1,2$ et pouvant être prolongée jusqu'à $tg\,\delta = 2,4$ par branchement extérieur d'une résistance de 2000 Ω.

Rappelons que les pertes diélectriques d'un condensateur peuvent être représentées par une résistance placée en série avec la capacité et telle que $tg\,\delta = R\,C\,\omega$.

Dans le cas d'un pont de mesure tel que celui utilisé (fig. 15) on établit les égalités suivantes :

$$C_x = \frac{R_2}{R_1}\ C \qquad R_x = \frac{R_1}{R_2}\ R_3$$

../..

CHAPITRE III

RESULTATS ET GRAPHIQUES

Nous avons mesuré la valeur de la permittivité relative et des pertes diélectriques des échantillons dans une gamme de températures allant de - 150° C à 300° C.

Les propriétés diélectriques de ces céramiques sont sujettes à une forte hystérésis thermique. Pour avoir des résultats comparables d'un échantillon à l'autre, nous avons soumis chaque capacité à une montée de température immédiatement avant la mesure elle-même.

D'autre part, étant donné la reproductibilité peu satisfaisante des résultats, nous avons effectué sur chaque échantillon au moins trois séries de mesures et nous n'avons conservé que la série correspondant à la valeur maxima obtenue pour la permittivité au point de Curie, l'écart sur la température n'étant jamais très important.

Voici à titre d'exemple, les résultats obtenus sur quelques échantillons.

Pourcentage en Ba dans $(Ba,Sr)TiO_3$.	Température du point de Curie	Valeur de ε_r au point de Curie	Courbe tracée
100 %	121,2° C	11 237	x
	123,7° C	8 820	
	123 ° C	9 142	
80 %	66 ° C	15 016	x
	63 ° C	14 783	
	63,5° C	8 075	
70 %	32,2° C	16 512	x
	29,4° C	9 834	
	34,7° C	11 605	
	30,7° C	16 038	

../..

I. INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Nous avons fait une première série de mesures sur des céramiques préparées par P. Turlier (11) avec un frittage à 1350° C.

Les courbes $\varepsilon_r = f(\theta)$ obtenues sont du type classique.

Nous reproduisons figure 16-1, les valeurs de ε_r au point de Curie en fonction du pourcentage en Barium des solutions solides. Cette courbe ne présente pas de forme caractéfistique mais seulement un maximum très net aux pourcentages voisins de $(Ba_{65}\ Sr_{35})\ TiO_3$.

La mesure des densités de ces céramiques faite par J. Leclerc (résultats non publiés) a permis de tracer la courbe de la figure 17. On constate que la densité des céramiques est une fonction croissante de la teneur en Barium, ce qui était prévisible.

Cependant, les densités des céramiques à 40, 45 et 65 % de Barium laissent supposer que ces échantillons ont une porosité plus grande que les autres. Donc que les valeurs de ε_r correspondantes sont inférieures aux valeurs réelles.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fritté à nouveau cette série d'échantillons à 1400° C et pendant une heure.

Nous obtenons alors la courbe de la figure 16.2. Cette expérience conduit aux remarques suivantes :

1) Le degré de frittage des céramiques ne semble pas en rapport avec la température de transformation. En effet nous avons obtenu les résultats suivants :

Teneur en Ba	40 %	45 %	60 %	65 %	70 %	80 %	100 %
Point de Curie initial	-- 61°C	-41,7°C	5°C	18,25°C	29,5°C	63,5°C	123°C
Après le second frittage	-- 61,6°C	-47,7°C	6,5°C	17,5°C	34,7°C	63°C	123°C

Les écarts observés entre les deux mesures du point de Curie semblent causés plutôt par la reproductibilité imparfaite des résultats plutôt que par la température de frittage.

Nous pouvons rapprocher ce fait des résultats obtenus par des auteurs américains et que signale Sachse (12).

../..

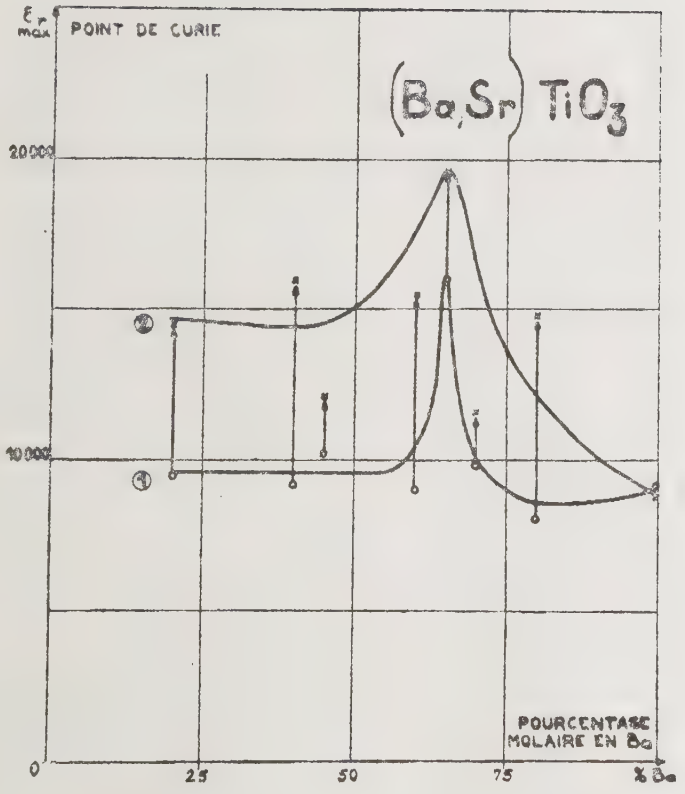

$\varepsilon_{r\,max}$
POINT DE CURIE
$(Ba,Sr)TiO_3$
20000
10000
0
25
50
75
% Ba
POURCENTAGE MOLAIRE EN Ba

fig. 16

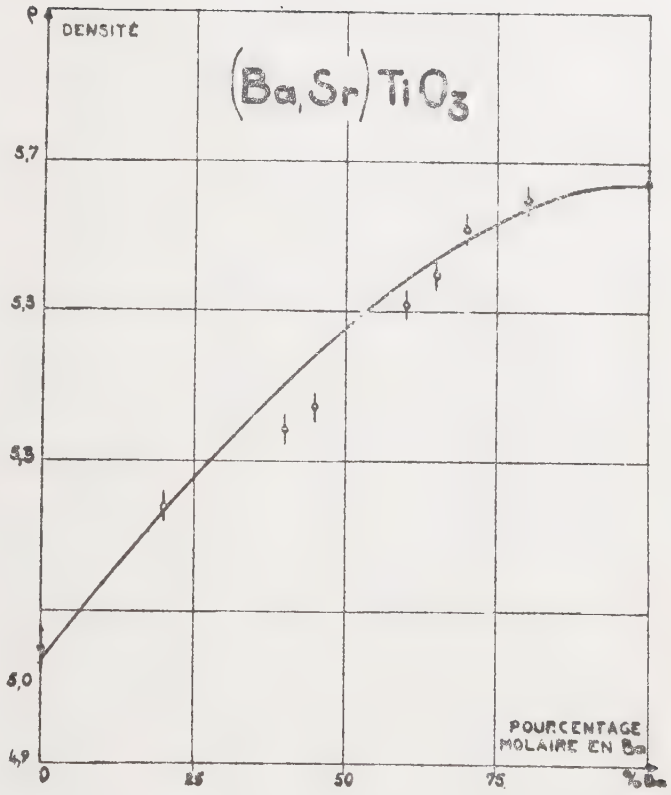

ρ
DENSITÉ
$(Ba,Sr)TiO_3$
5,7
5,3
4,9
0
25
50
75
% Ba
POURCENTAGE MOLAIRE EN Ba

fig. 17

Sur des produits non rigoureusement purs l'élévation de la température de frittage causait une diminution de la température de transformation. Par contre, des mesures faites sur des substances très pures montrent q'une variation de la température de frittage de 1230° C à 1430° C entraine une augmentation du point de Curie du $BaTiO_3$ de 111° C à 136° C.

2) Le second frittage a entrainé une augmentation des valeurs de ε_r au point de Curie, Cette élévation est très variable selon les échantillons, et n'a pas été plus importante pour les céraniques à porosité initiale plus forte.

3) Le maximum de la courbe $\varepsilon_r max = f$ (% Ba) s'est conservé aux environs du pourcentage 65 % Ba, 35 % Sr. Cependant la forme des courbes 16-1 et 16-2 est légèrement différente.

Cette expérience permet de conclure qu'il est très délicat de confronter les résultats obtenus par différents expérimentateurs, étant donné que les conditions de préparation et de frittage des échantillons ont une telle importance.

Nous pouvons comparer ces résultats très fragmentaires à ceux obtenus par S. Nomura (13). Cet auteur a réalisé les solutions solides (Ba,Sr) TiO_3 par mélange des poudres $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ et frittage à différentes températures. Il a constaté que non seulement la porosité des céraniques, mais aussi la répartition des ions Sr et Ba sont liées au temps et à la température de frittage.

De même dans nos expériences, il est fort possible que ce facteur de diffusion des ions Sr et Ba entre en jeu, et que l'augmentation de la permittivité diélectrique soit le résultat d'une porosité plus faible et aussi d'une répartition plus homogène des ions Ba et Sr dans le réseau mixte.

Cette hypothèse semble étayée par le fait que les propriétés du Titanate de Barium pur n'ont pratiquement pas varié d'un frittage à l'autre.

Nos mesures sont ainsi en accord avec la constatation de Sachse (12), remarquant qu'une porosité pratiquement nulle d'une céramique ne garantit pas l'obtention des propriétés diélectriques maximales.

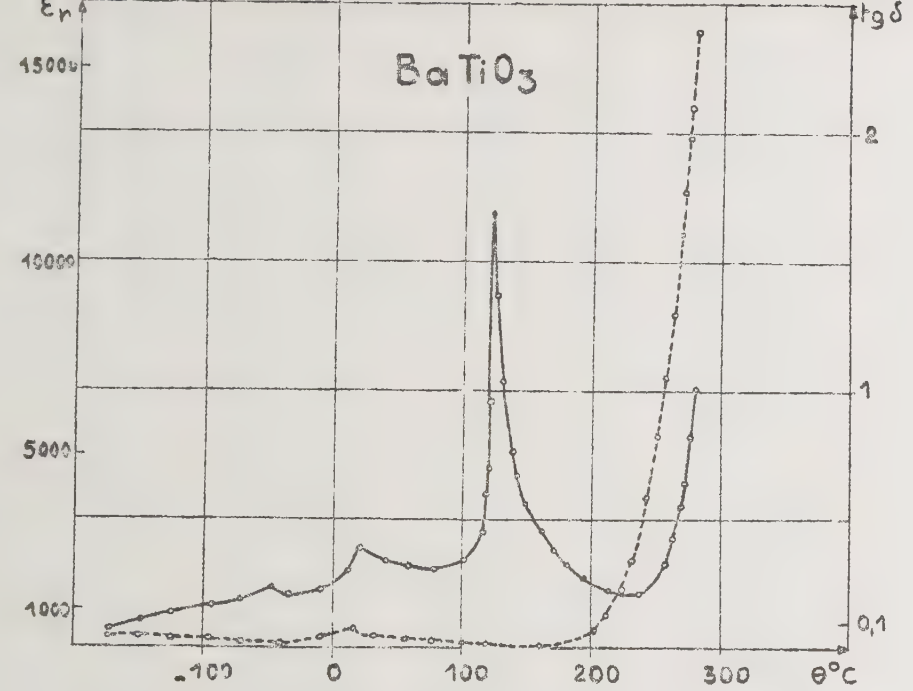
II. MESURES SYSTEMATIQUES, COURBES EXPERIMENTALES ET RECAPITULATIVES.

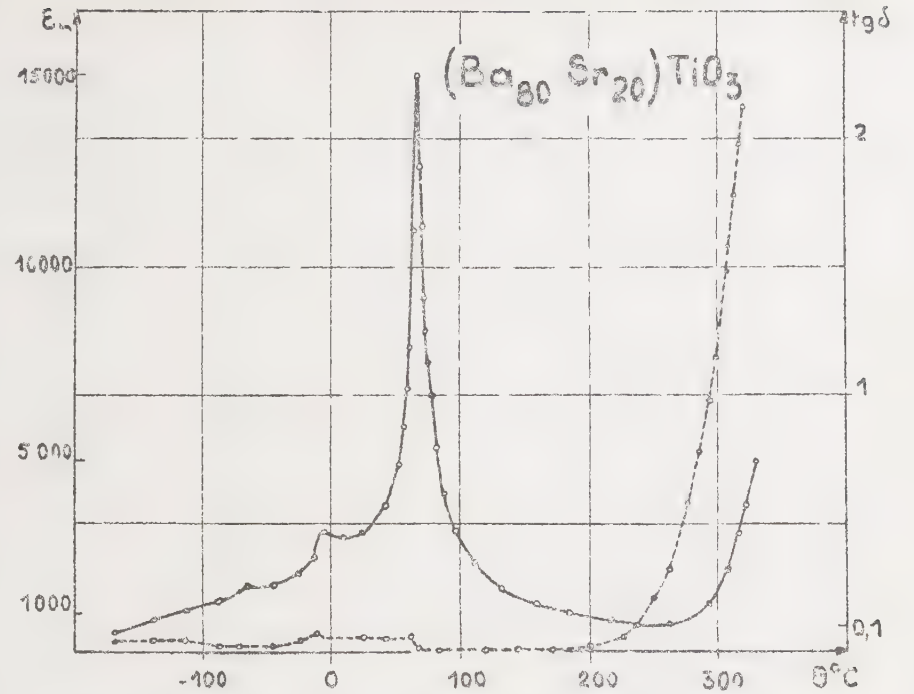
Pour obtenir avec plus de certitude la courbe de répartition de ε_r au point de Curie en fonction de la teneur en Barium, nous avons réalisé une série de quinze solutions solides (Ba,Sr) TiO_3 de pourcentage molaire respectif :

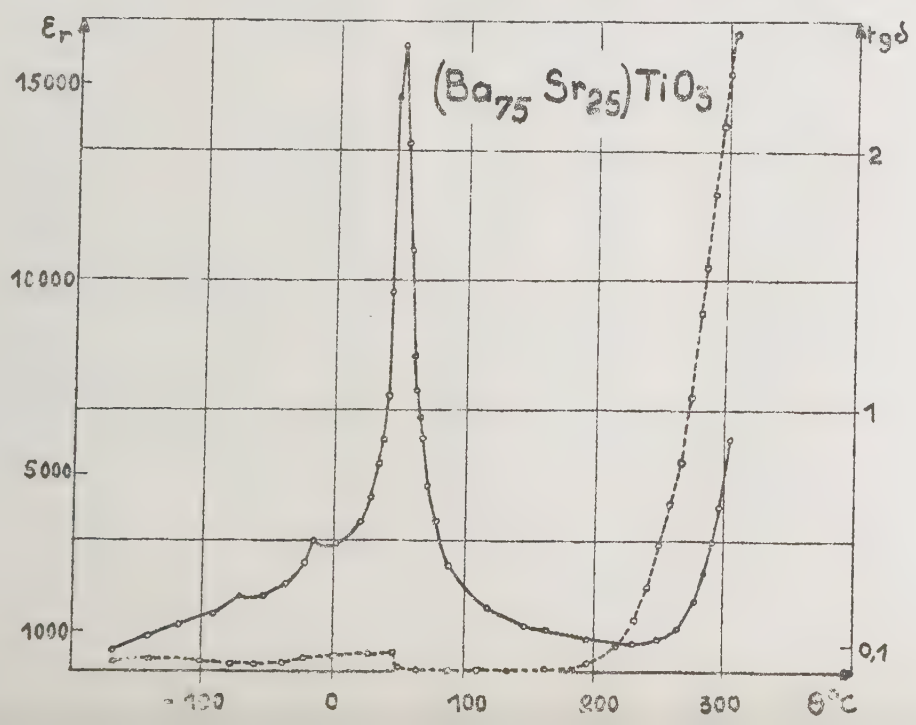
% Ba : 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 45 - 50 - 60 - 63 - 65 - 68 - 70 - 75 - 80 - 100.

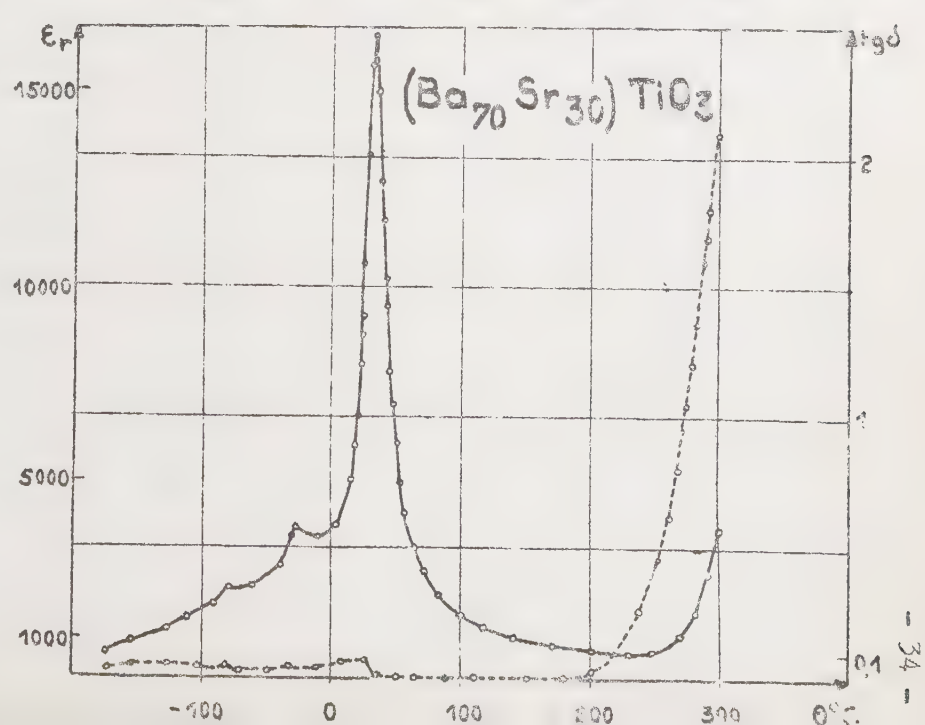
1) Les courbes expérimentales $\varepsilon_r = f(\theta)$ et $tg\delta = f(\theta)$ sont reproduites dans les pages suivantes.

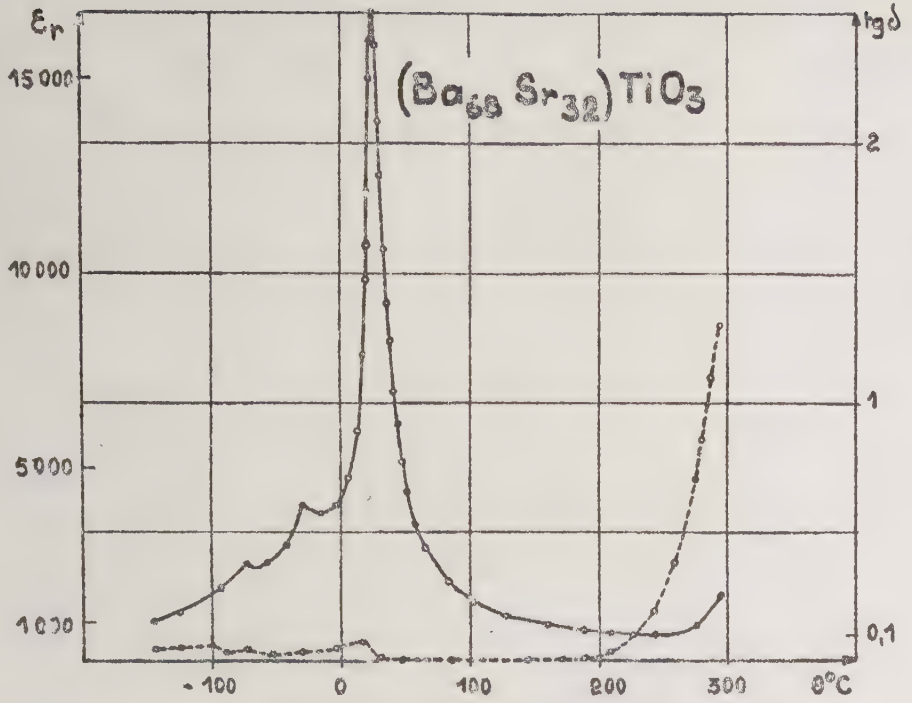
../..

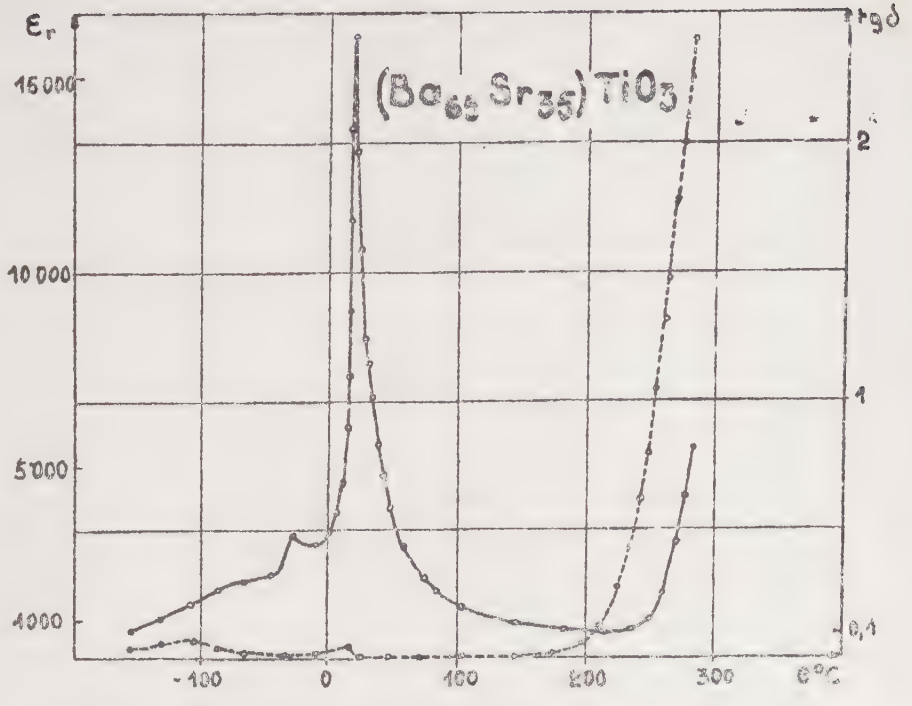

ε_r
tg δ
15000
10000
5000
1000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C
$BaTiO_3$

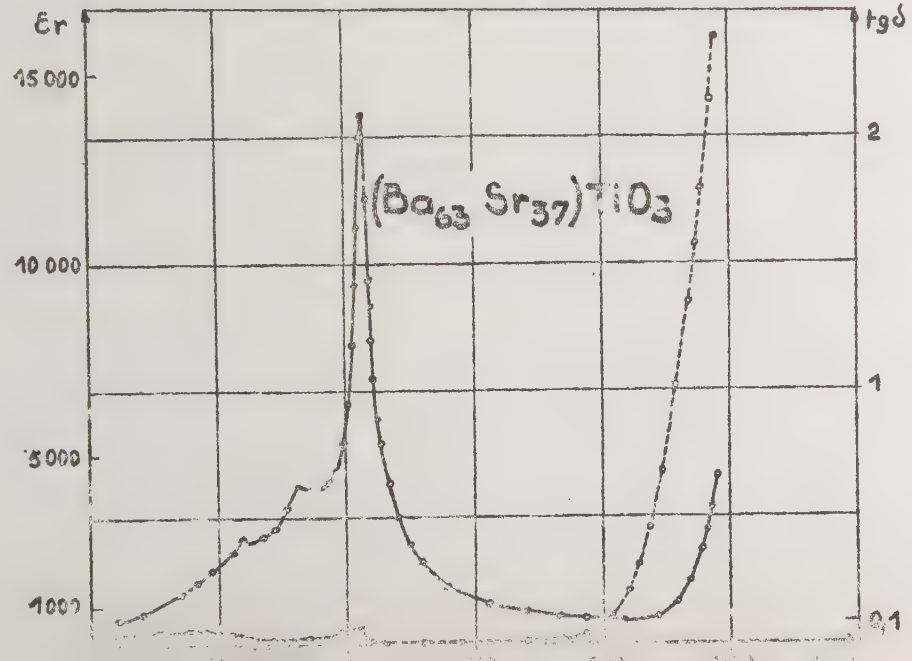

ε_r
tg δ
15000
10000
5 000
1000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C
$(Ba_{80}\ Sr_{20})TiO_3$

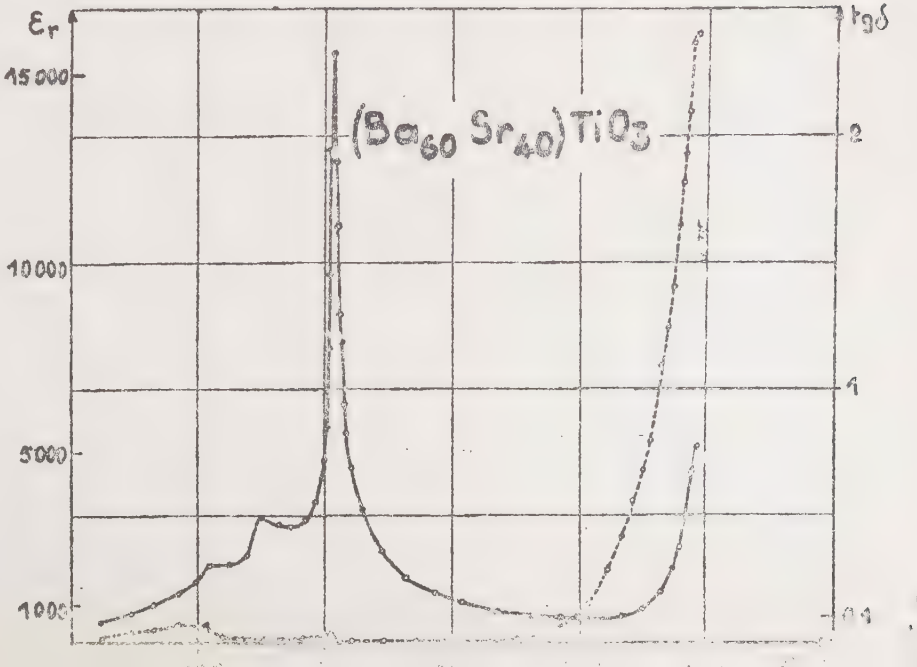

ε_r
tg δ
15000
10000
5000
1000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C
$(Ba_{75}\ Sr_{25})TiO_3$

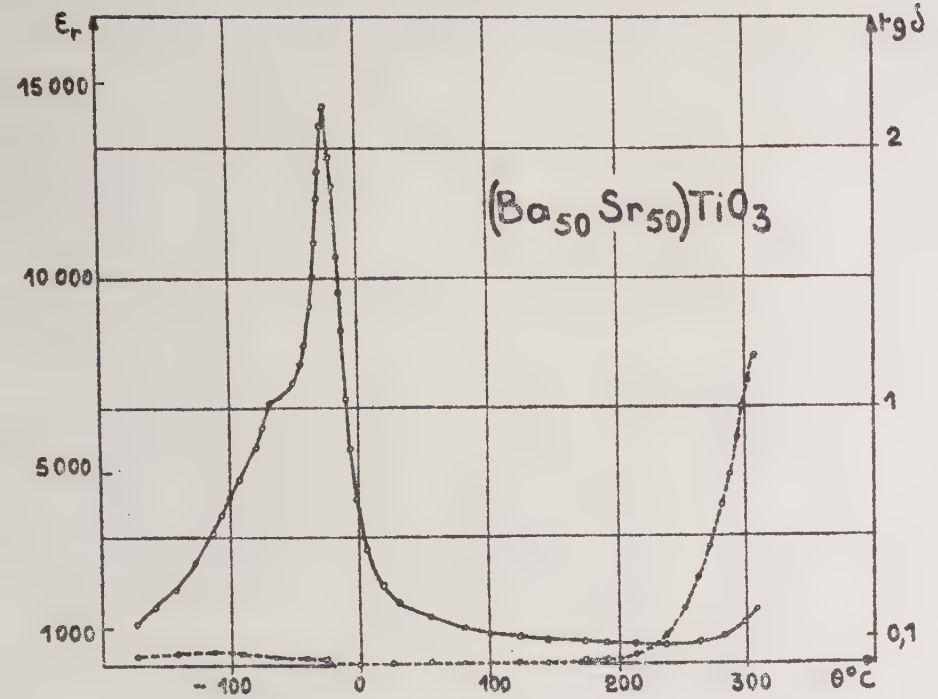

ε_r
tg δ
15000
10000
5000
1000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C
$(Ba_{70}\ Sr_{30})TiO_3$

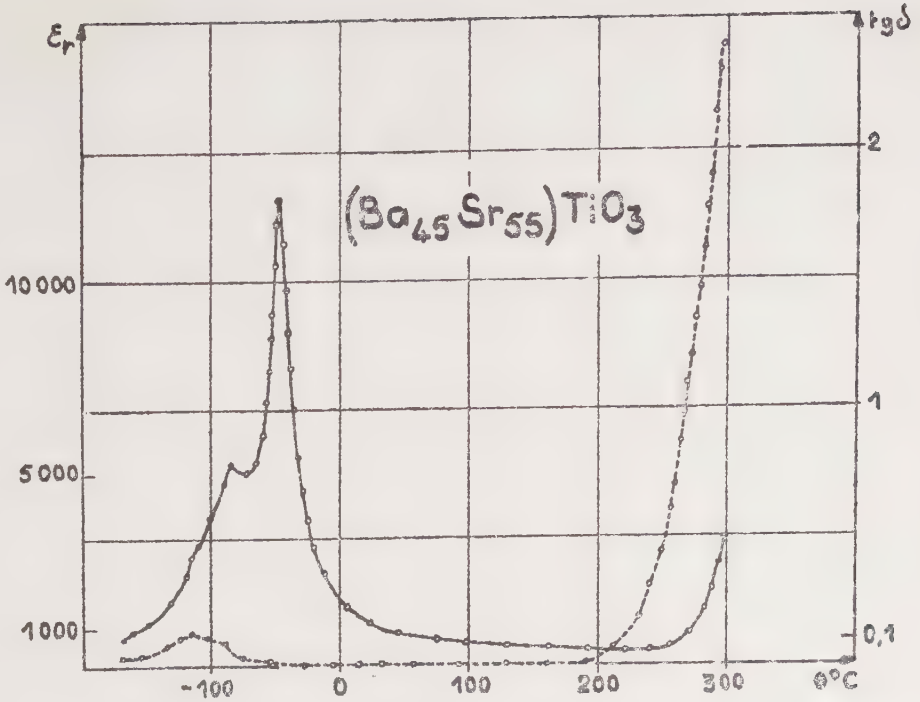

ε_r
tgδ
15 000
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{68}\,Sr_{32})TiO_3$
-100
0
100
200
300
θ°C

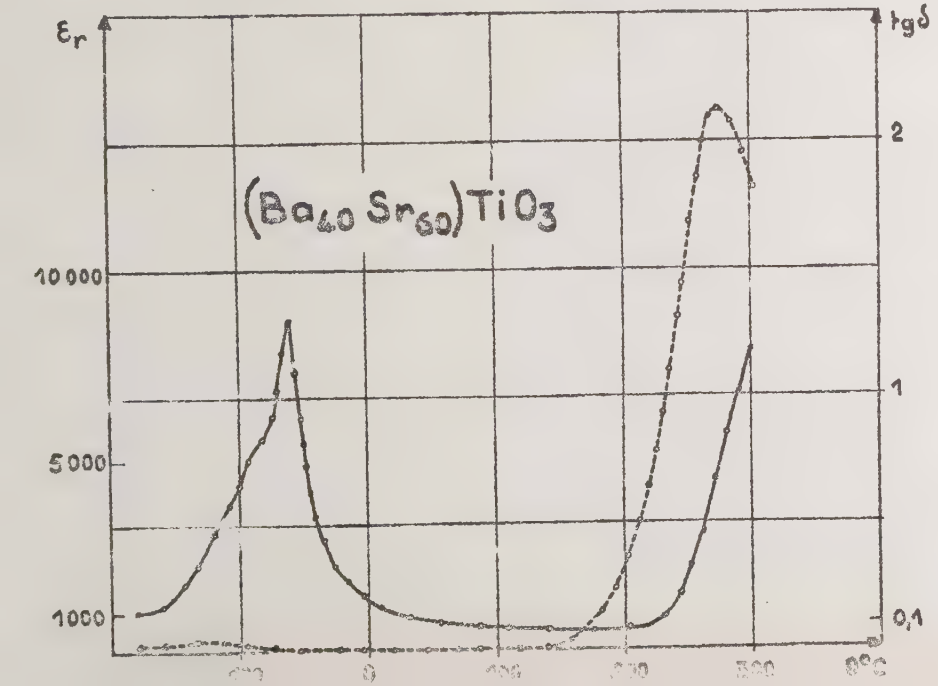

ε_r
tgδ
15 000
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{65}\,Sr_{35})TiO_3$
-100
0
100
200
300
θ°C

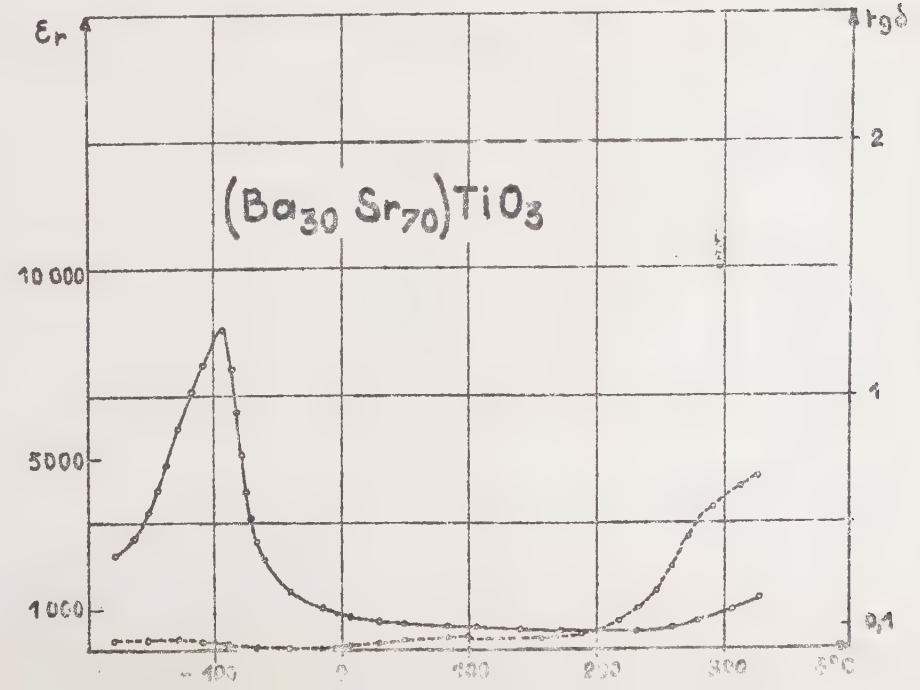

ε_r
tgδ
15 000
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{63}\,Sr_{37})TiO_3$

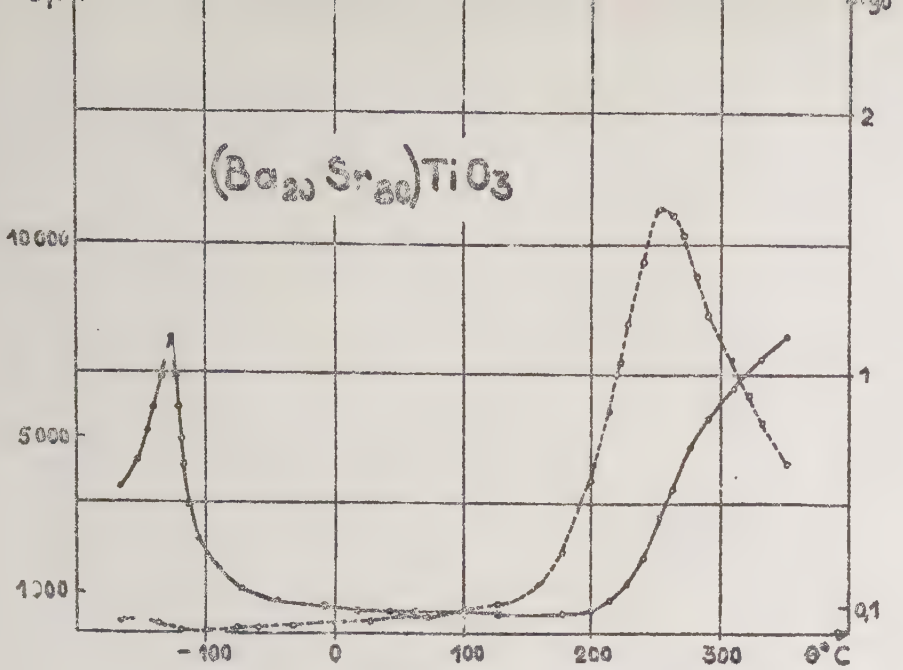

ε_r
tgδ
15 000
10 000
5000
1000
2
1
$(Ba_{60}\,Sr_{40})TiO_3$

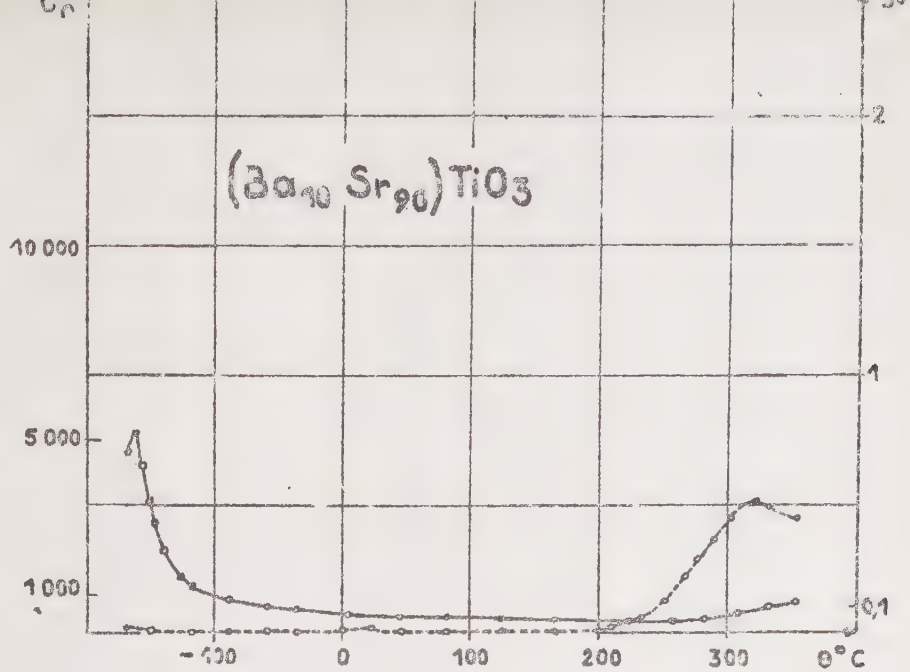

ε_r
tgδ
15 000
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{50}Sr_{50})TiO_3$
-100
0
100
200
300
θ°C

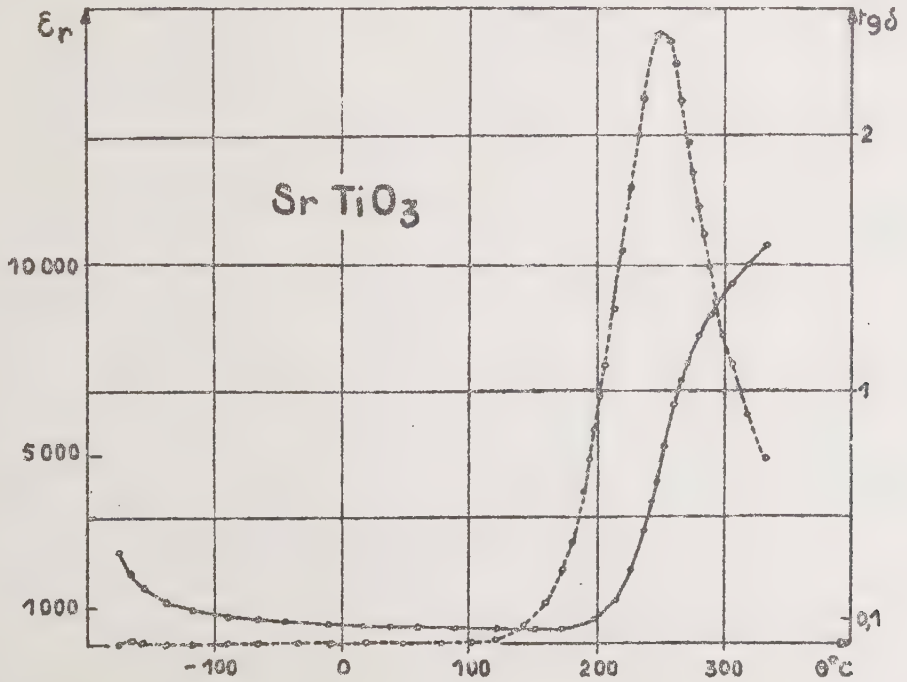

ε_r
tgδ
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{45}Sr_{55})TiO_3$
-100
0
100
200
300
θ°C


ε_r
tgδ
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{40}Sr_{60})TiO_3$
θ°C


ε_r
tgδ
10 000
5000
1000
2
1
0,1
$(Ba_{30}Sr_{70})TiO_3$
-100
θ°C


$(Ba_{20}\,Sr_{80})TiO_3$
10 000
5 000
1 000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C


$(Ba_{10}\,Sr_{90})TiO_3$
10 000
5 000
1 000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C


ε_r
tgδ
$Sr\,TiO_3$
10 000
5 000
1 000
2
1
0,1
-100
0
100
200
300
θ°C

Sur ces graphiques, nous remarquons :

La disparition progressive de l'anomalie de ε_r aux points de transformation inférieurs. Lorsque la teneur en Barium diminue, le maximum relatif de ε_r est remplacé par une légère variation de pente.

Il serait intéressant de vérifier d'abord si ce phénomène n'est pas dû à l'imperfection de nos mesures, ensuite, si cet affaiblissement de l'anomalie diélectrique est relié à des modifications de phase s'opérant de façon différente dans le $BaTiO_3$ pur et dans les solutions solides à fort pourcentage en Strontium.

- L'augmentation rapide des pertes diélectriques à partir de 200° C puis leur décroissance aux températures plus élevées.

- L'augmentation simultanée de ε_r.

Nous nous proposons de vérifier ces deux caractères sur tous les échantillons et pour des températures supérieures à 300° C.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats concernant les mesures diélectriques à des températures assez élevées, et les auteurs ne signalent pas la remontée de ε_r pour ces températures. Sans doute, n'ont-ils pas fait ces mesures ou ont-ils utilisé une fréquence plus élevée qui supprime toute participation ionique à la permittivité.

Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV.

2) Les courbes récapitulatives des figures 18 - 19 et 20 correspondent au tableau de mesures ci-après.

Pourcentage molaire en Barium	Rhomboédrique → orthorombique : Transition θ°C	ε_r	Orthorhombique → quadratique : Transition θ°C	r	quadratique → cubique : transition θ°C	ε_r
10					- 160,5	5 250
20					- 127	7 473
30					- 94,7	8 436
40					- 61	8 690
45			- 85,3	5 210	- 48	12 077
50			- 69	6 770	- 25	14 425
60	- 90	2 040	- 50,3	3 290	+ 6,5	15 493
63	- 82	2 748	- 38	4 188	+ 13,25	13 914
65	- 79	2 155	- 29	3 196	18,25	16 070
68	- 74,25	2 498	- 30,7	4 010	23,8	16 733
70	- 80,7	2 297	- 29,2	3 805	32,2	16 512
75	- 73	1 875	- 16,75	3 305	49,3	16 033
80	- 68	1 718	- 7,5	3 094	66	15 016
100	- 48	1 584	+ 19,5	2 565	121,2	11 237

../..

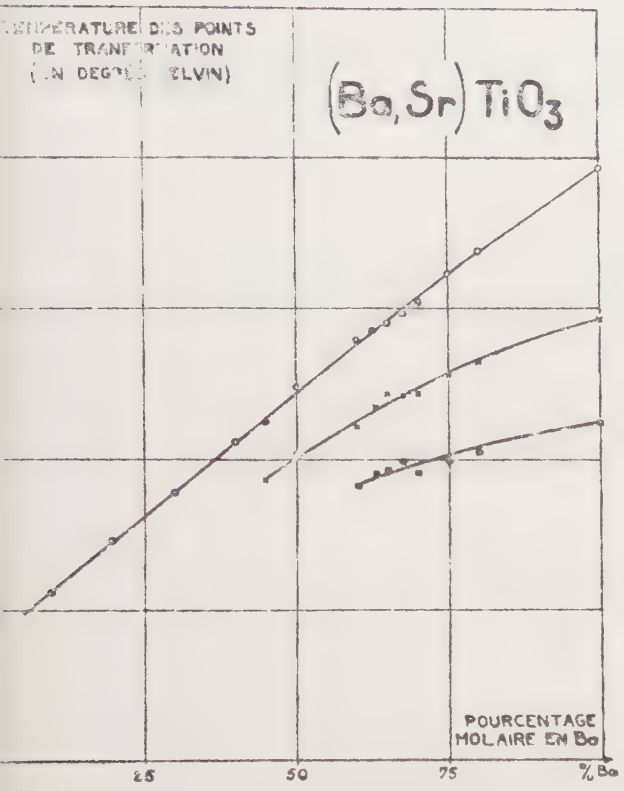


fig. 18

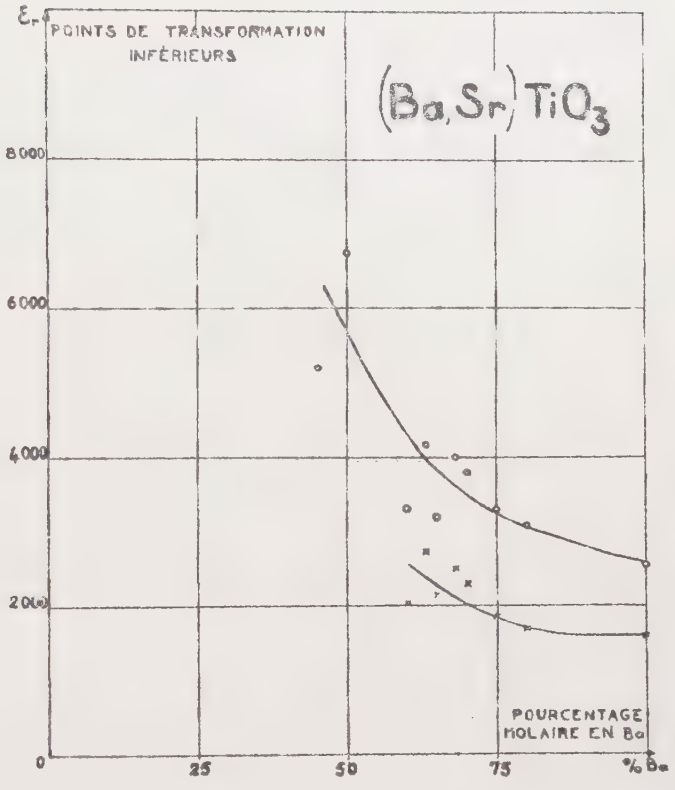


fig. 19

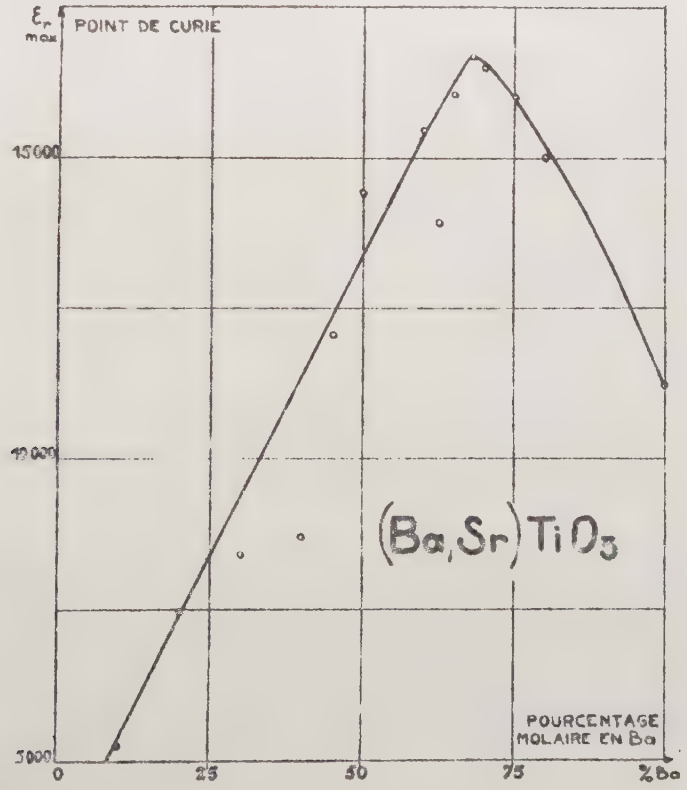


fig. 20

La courbe 18 est conforme à celle obtenue par différents expérimentateurs : le remplacement progressif de Ba par Sr dans $BaTiO_3$, fait décroître régulièrement les températures de transition entre phases.

La courbe 20 présente un maximum très accentué de ε_r pour des teneurs en Barium comprises entre 65 % et 75 %.

Nous retrouvons bien ici la forme de courbe donnée par Smolensky mais le maximum obtenu est différent et il se rapproche de celui obtenu par Grănischer et Jakits.

III. VERIFICATION DE LA LOI DE CURIE WEISS. VALEUR DE LA CONSTANTE DE CURIE ET DU FACTEUR DE CHAMP.

Nous avons cherché à vérifier si la loi de Curie-Weiss, valable pour le Titanate de Barium, l'est aussi pour toutes les solutions solides $(Ba,Sr)\ TiO_3$.

Cette loi s'écrit sous une forme simplifiée

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_c}$$

C : constante de Curie
T_c : température de Curie

Ou, encore comme nous l'avons montré dans la première partie :

$$\varepsilon_r = \frac{Tc/\beta}{T-Tc}$$

D'où $$\boxed{\frac{1}{\varepsilon_r} = C\,T - \beta}$$

Le tracé des courbes $\frac{1}{\varepsilon_r} = f\,(T)$ donne la température de Curie Tc et le facteur de champ β de l'expression du champ interne :

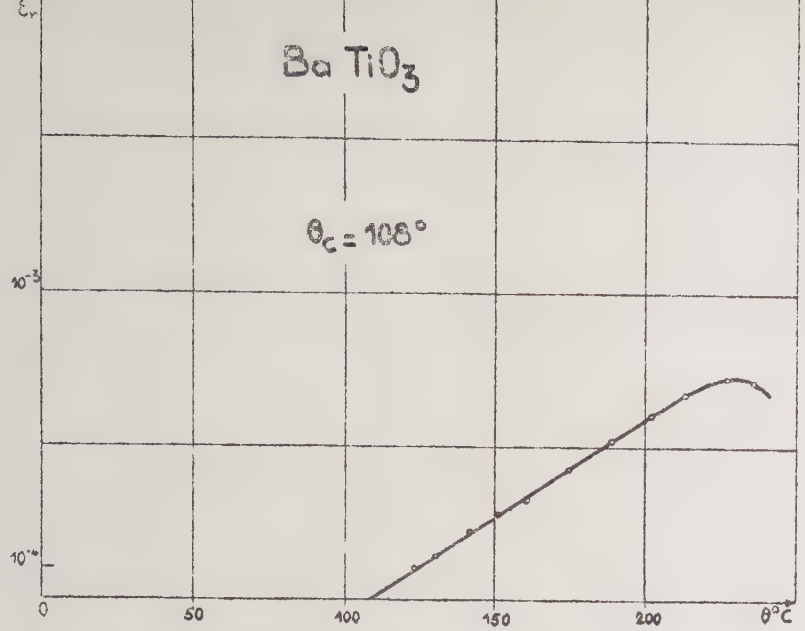
$$E' = E + \frac{\beta P}{\varepsilon_o}$$

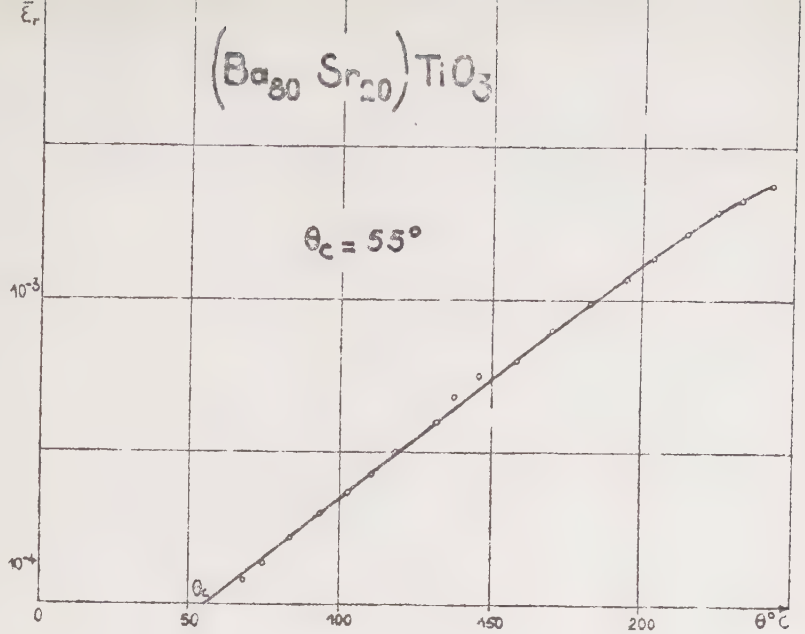
1) Les courbes $\frac{1}{\varepsilon_r} = f\,(T)$ sont groupées aux pages suivantes.

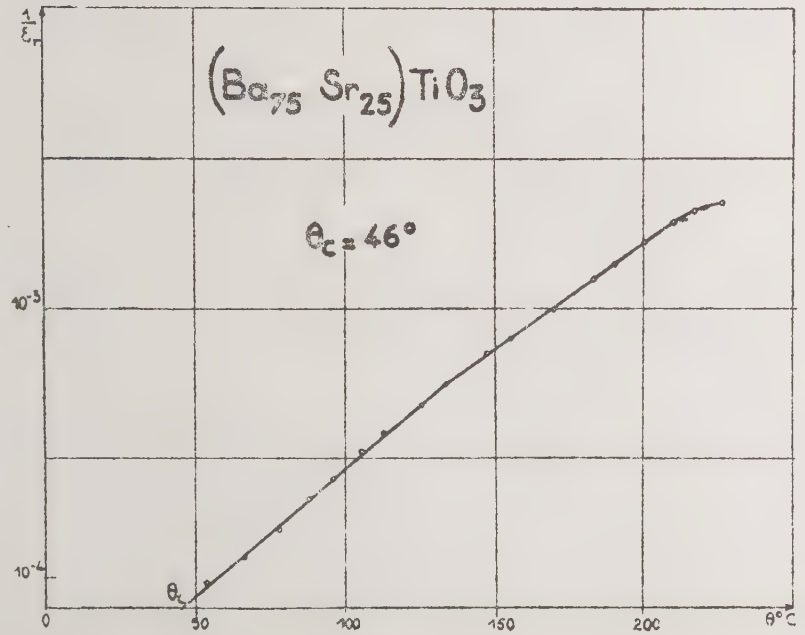
La loi de Curie-Weiss est bien vérifiée pour tous les échantillons aux erreurs d'expérience près.

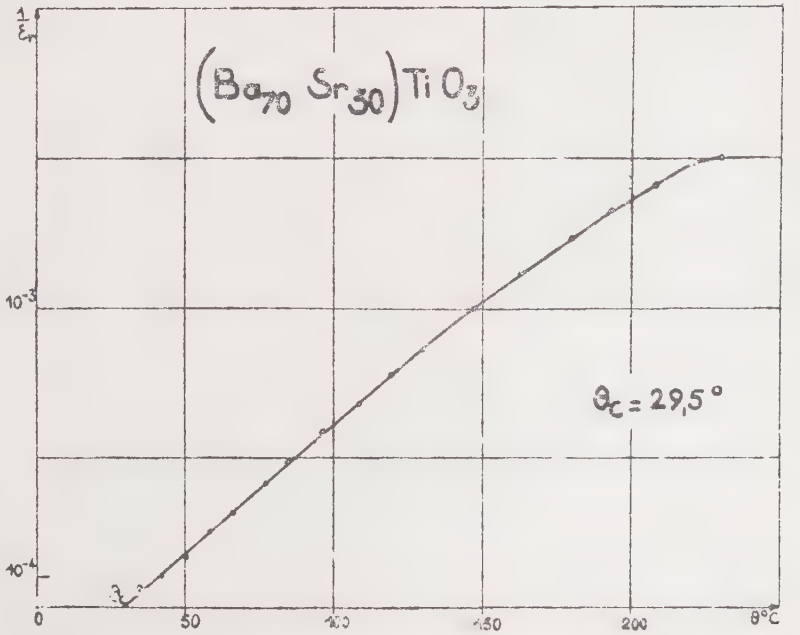
Signalons pour quelques pourcentages : $SrTiO_3$, 10 % Ba, 20 % Ba et 30 % Ba, des ruptures de pente analogues à celles obtenues par Grănischer (8) sur les cristaux mixtes $(Ca,Sr)\ TiO_3$ et qu'il interprétait comme des déplacements ioniques discontinus dans le réseau.

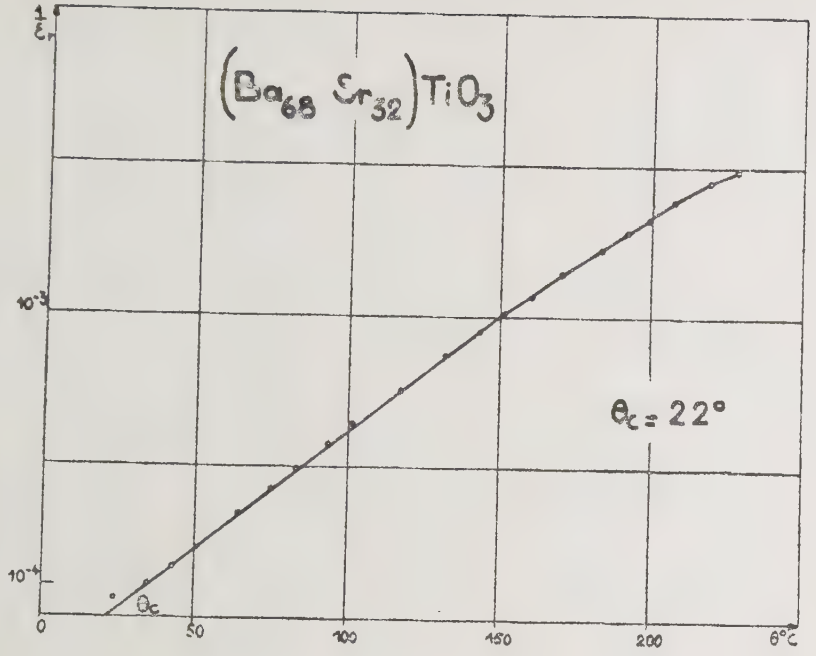
../..

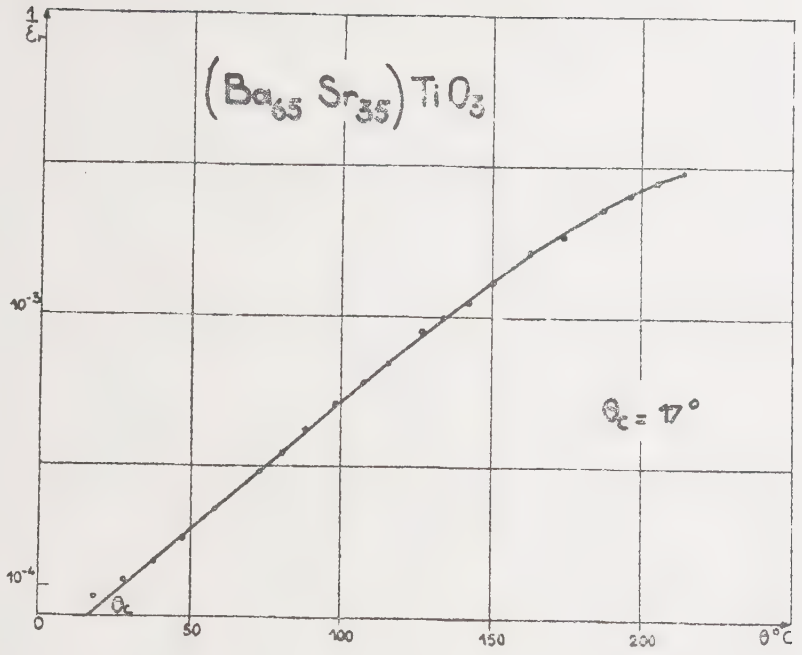

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$Ba\,TiO_3$
$\theta_c = 108°$
10^{-3}
10^{-4}
0
50
100
150
200
$\theta°C$

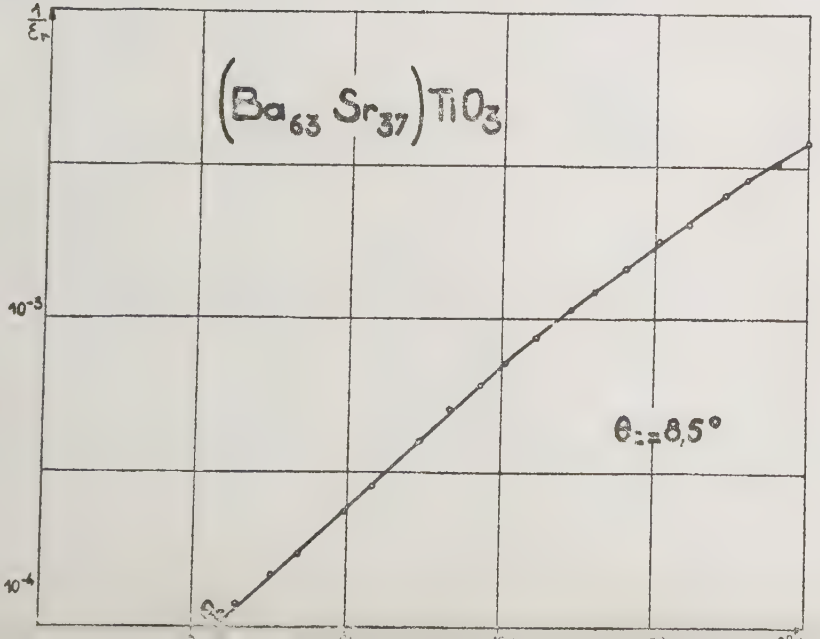

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{80}\,Sr_{20})TiO_3$
$\theta_c = 55°$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
0
50
100
150
200
$\theta°C$

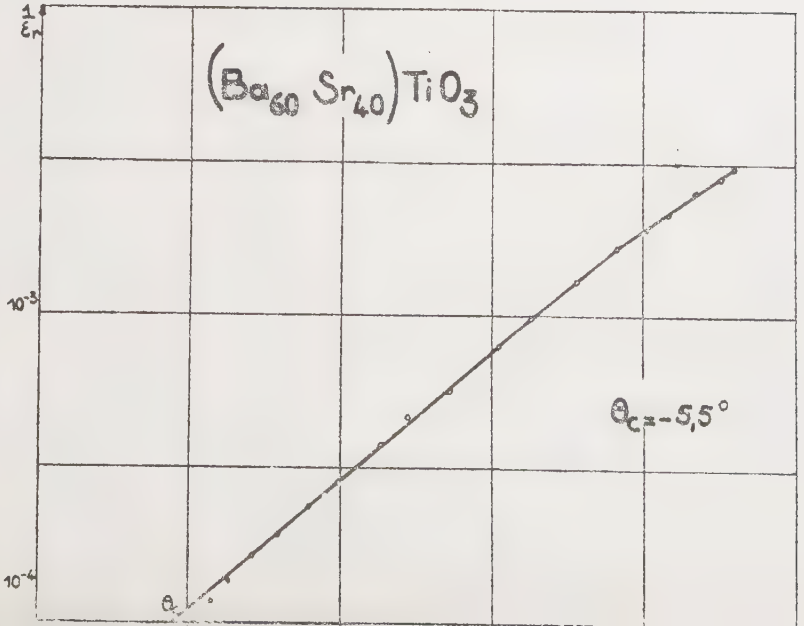

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{75}\,Sr_{25})TiO_3$
$\theta_c = 46°$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
0
50
100
150
200
$\theta°C$

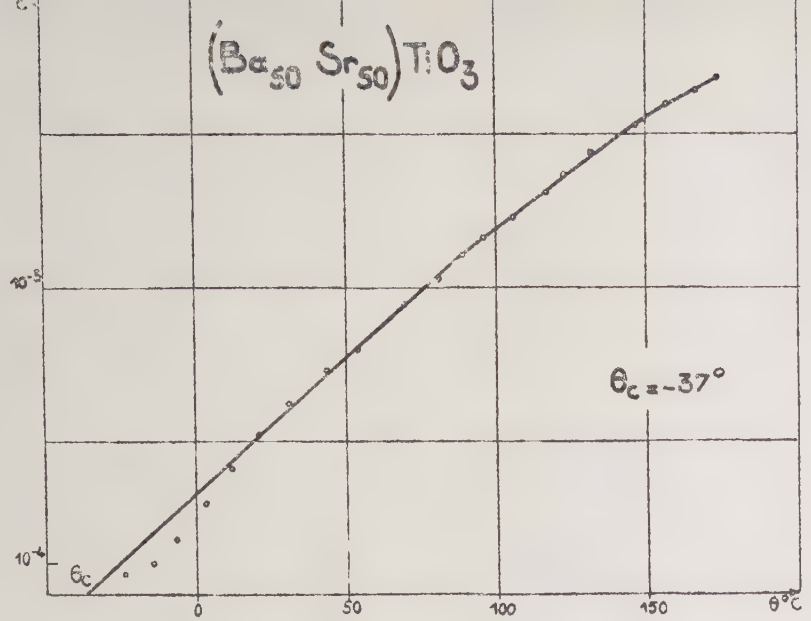

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{70}\,Sr_{30})TiO_3$
$\theta_c = 29{,}5°$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
0
50
100
150
200
$\theta°C$

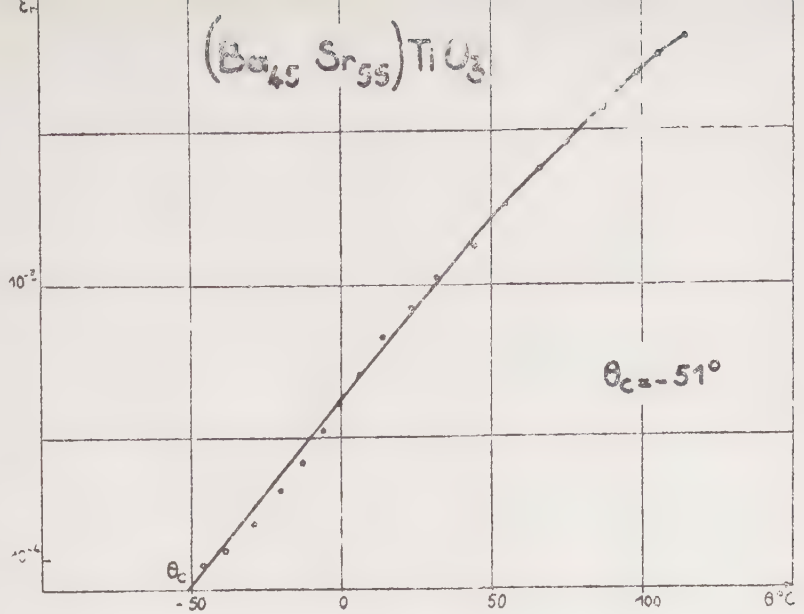

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{68}\ Sr_{32})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
$\theta_c = 22°$
θ_c
0
50
100
150
200
θ°C

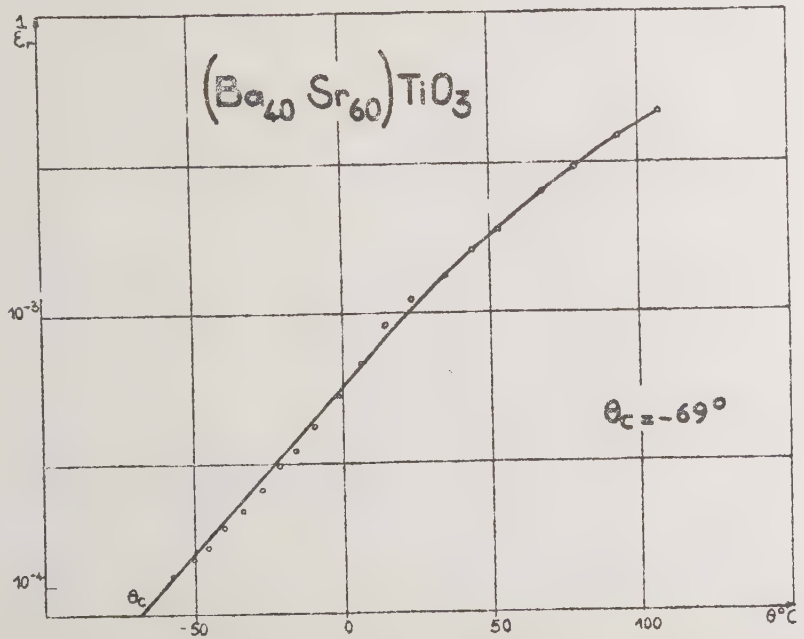

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{65}\ Sr_{35})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
$\theta_c = 17°$
θ_c
0
50
100
150
200
θ°C

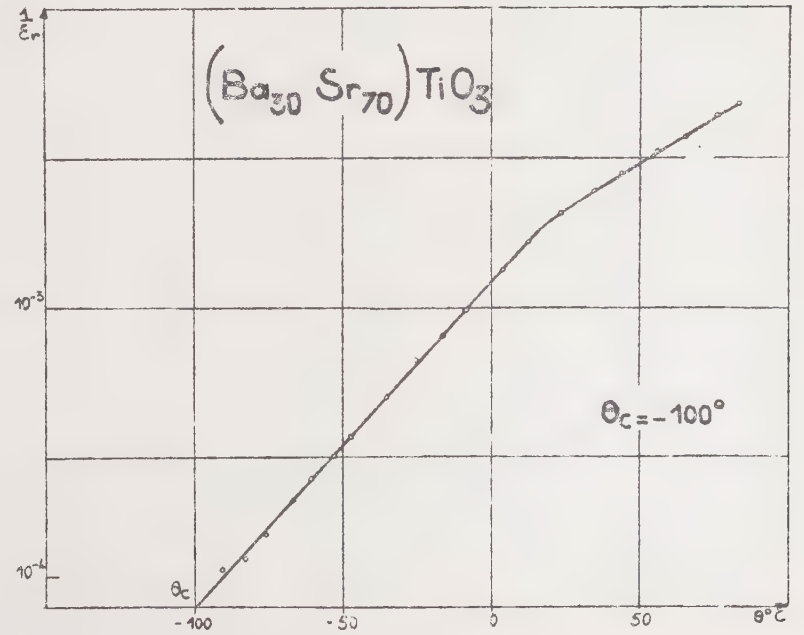

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{63}\ Sr_{37})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
$\theta_c = 8,5°$
θ_c

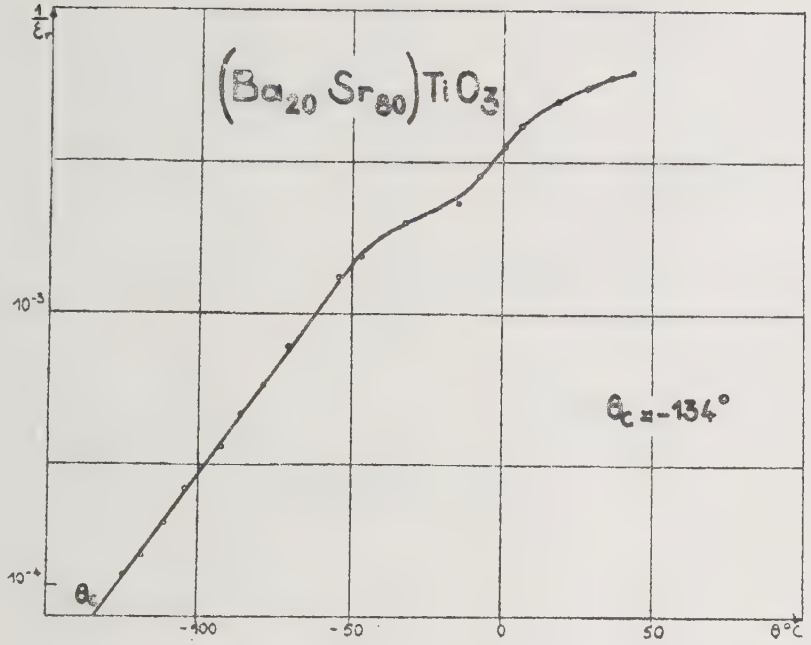

$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{60}\ Sr_{40})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
$\theta_c = -5,5°$
θ_c

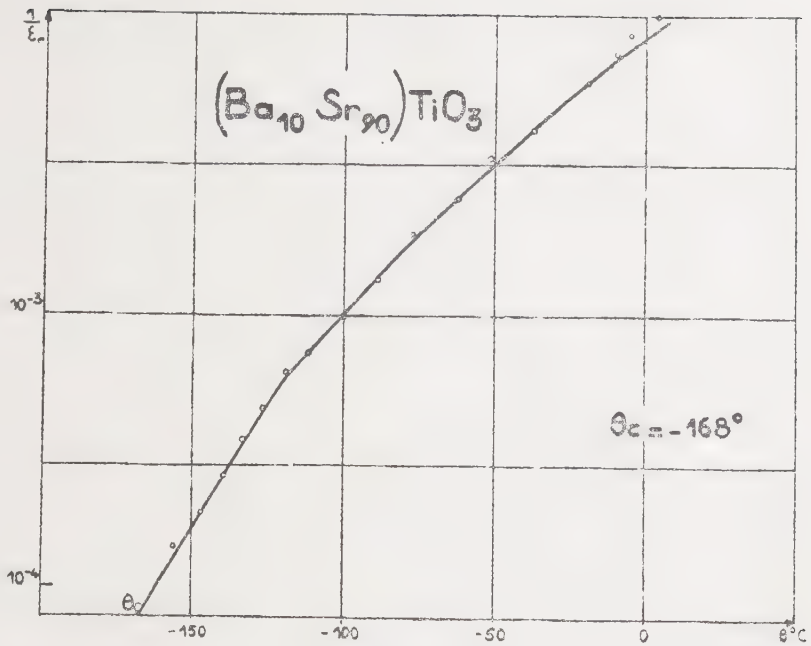

$(Ba_{50}\ Sr_{50})TiO_3$
$\theta_c = -37°$
$\frac{1}{\varepsilon_r}$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
0
50
100
150
θ°C

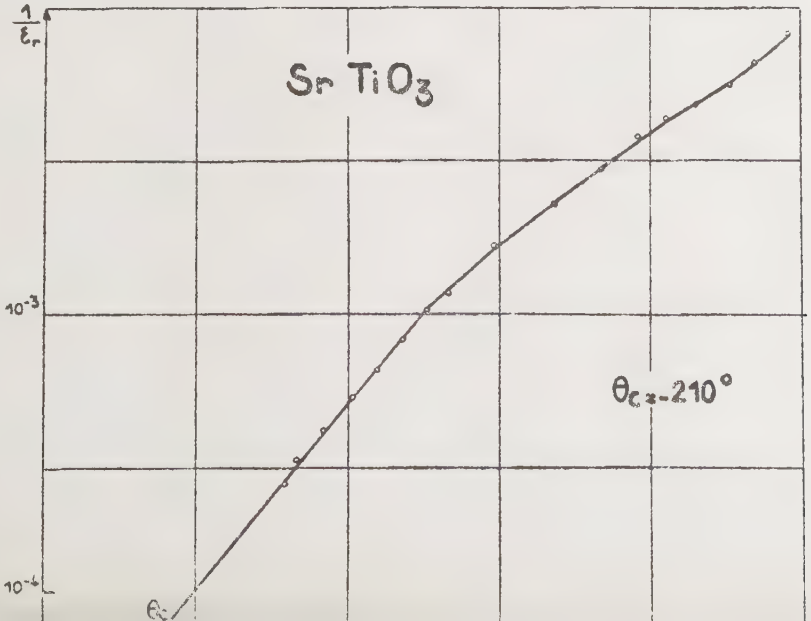

$(Ba_{45}\ Sr_{55})TiO_3$
$\theta_c = -51°$
10^{-3}
θ_c
-50
0
50
100
θ°C


$(Ba_{40}\ Sr_{60})TiO_3$
$\theta_c = -69°$
$\frac{1}{\varepsilon_r}$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
-50
0
50
100
θ°C


$(Ba_{30}\ Sr_{70})TiO_3$
$\theta_c = -100°$
$\frac{1}{\varepsilon_r}$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
-100
-50
0
50
θ°C


$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{20}\,Sr_{80})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
$\theta_c = -134°$
-100
-50
0
50
θ°C


$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$(Ba_{10}\,Sr_{90})TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
$\theta_c = -168°$
-150
-100
-50
0
θ°C


$\frac{1}{\varepsilon_r}$
$Sr\,TiO_3$
10^{-3}
10^{-4}
θ_c
$\theta_c = -210°$

2) A partir des courbes expérimentales, nous calculons pour chaque échantillon, la valeur de la constante de Curie et du facteur de champ.

Les courbes de variation de ces grandeurs en fonction de la teneur des échantillons en Barium, sont représentées aux figures 21, 22 et 23. Les zones d'incertitudes figurées sur ces graphiques ont été calculées à partir des courbes $\frac{1}{\varepsilon_r} = f(\theta)$.

La courbe de répartition des températures de Curie est légèrement décalée par rapport à celle des températures de changement de phase. De façon générale la température de Curie trouvée par extrapolation de la loi de Curie-Weiss est inférieure de quelques degrés à la température de transition entre phases, observée expérimentalement.

L'écart θ - Tc varie de 1° à 13° suivant les échantillons, Il ne semble pas que cette variation puisse être reliée à des caractères structuraux, mais certainement aux erreurs de mesures.

La constante de Curie est fonction croissante de la teneur en Barium. Il semble que la constante de Curie caractérise une propriété volumique moyenne du réseau considéré car elle varie de manière analogue aux dimensions de la maille élémentaire et à la densité des solutions solides.

Le facteur de champ β présente, par contre, une valeur maximale pour un pourcentage voisin de 75 % Ba. Cette variation est à rapprocher de celle de ε_r au point de Curie. Elle indique qu'il y a une courte gamme de pourcentage en Barium où les propriétés diélectriques sont maximales et supérieures à celles du titanate de Barium pur.

Nous supposons que le facteur de champ β est lié à la répartition des ions Sr et Ba dans le réseau. Il traduirait l'influence du remplacement de Ba par Sr du point de vue des énergies de liaison différentes et des tensions créées dans la maille.

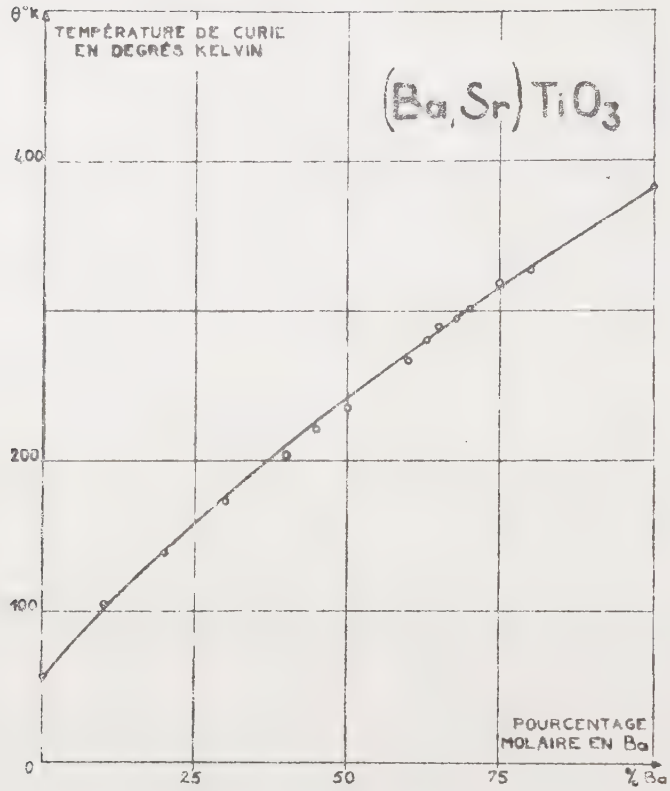


fig. 21

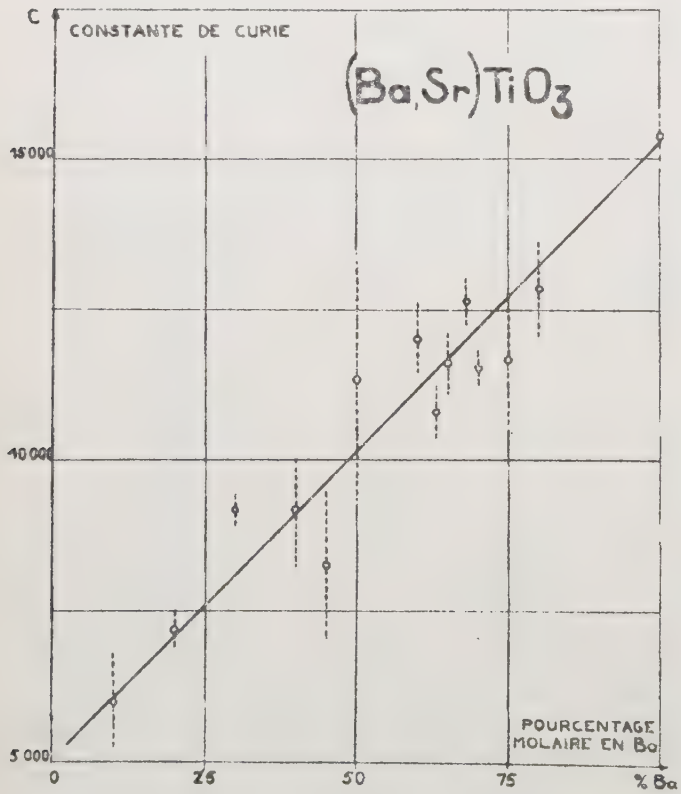


fig. 22

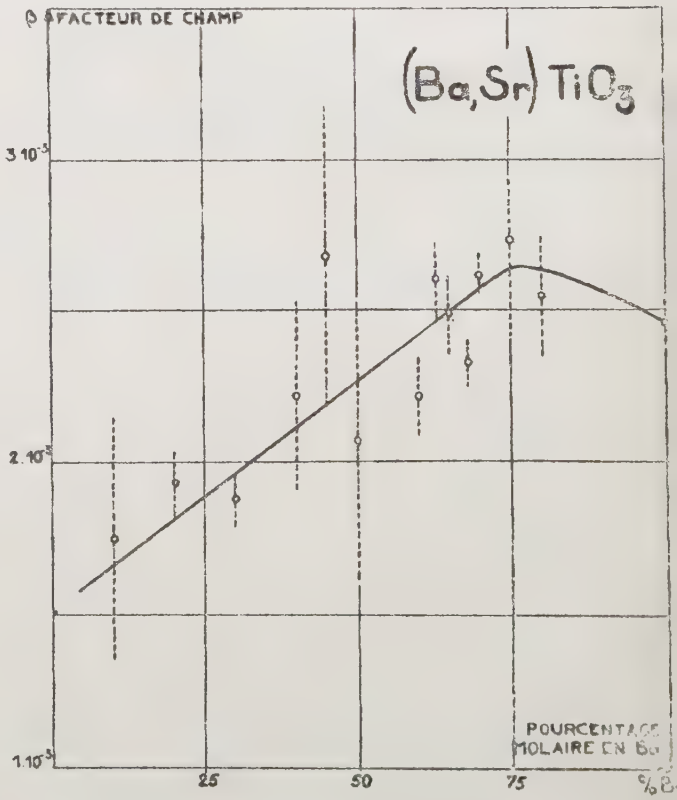


fig. 23

C H A P I T R E IV.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous ne pouvons que donner ici quelques conclusions partielles et indiquer dans quel sens nous espérons poursuivre notre recherche.

I. POSSIBILITE DE L'EXISTENCE D'UNE STRUCTURE DANS LE RESEAU $(Ba,Sr)TiO_3$.

Notre première série de mesures nous a permis de vérifier l'importance des conditions de préparation et de frittage des céramiques. Dès les premières expériences, se dessinait l'existence d'une solution solide $(Ba,Sr)TiO_3$ ayant des propriétés particulières.

Ce fait s'est confirmé dans nos mesures ultérieures.

En se référant à la courbe 20, et si le maximum de ε_r au point de Curie est en rapport avec les propriétés diélectriques, on peut dire que l'addition d'une certaine quantité de $SrTiO_3$ à $BaTiO_3$ renforce les propriétés ferroélectriques de ce dernier.

La courbe 23 confirme cette hypothèse. La participation de la polarisation au champ interne est maximum pour une solution solide de pourcentage voisin de 75 % Ba.

Par analogie avec le calcul du champ interne de Lorentz, nous pouvons dire que, à ce moment, l'influence de l'entourage immédiat d'un dipole est maximum.

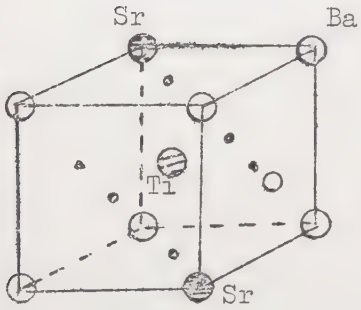
Nous supposons que ce fait est le résultat d'une répartition

../..

ordonnée des ions strontium dans le réseau mixte.

Le pourcentage privilégié de 75 % Ba correspond au remplacement de deux ions Barium par des ions strontium dans une maille élémentaire.

Nous pouvons supposer que ces ions se placent préférentiellement aux extrémités de l'axe L_3 du cube, donnant lieu à la surstructure indiquée fig. 24.



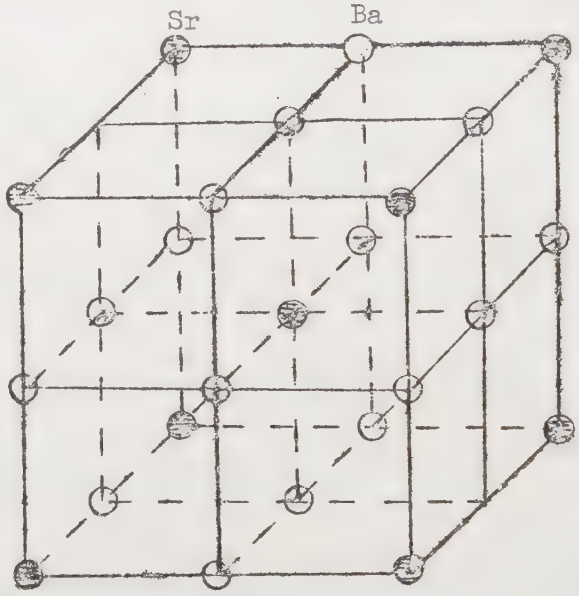


fig. 24

Si une telle surstructure existe, il doit être possible de la mettre en évidence par une étude aux rayons X.

Il est regrettable que les maxima des courbes 20 et 23 ne se produisent pas exactement pour le même pourcentage $(Ba,Sr)TiO_3$. Mais l'incertitude est assez élevée en particulier dans les valeurs trouvées pour le facteur β. Ceci nous permet de dire qu'il y a un pourcentage voisin de 70 % Ba doué de propriétés particulières, mais nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agit du composé $(Ba_{75}\ Sr_{25})TiO_3$ qui correspond à une surstructure très simple dans le réseau mixte.

Seule une étude de la polarisation spontanée, nous permettra de conclure de façon nette à l'existence d'un arrangement privilégié des ions Barium et strontium pour un certain pourcentage.

II. NATURE DU TITANATE DE STRONTIUM.

Les mesures effectuées ne permettent pas de conclure quant à la nature ferroélectrique ou non du Titanate de Strontium.

../..

En effet, la courbe 18 montrant la diminution des températures de transition lorsque les ions strontium remplacent les ions Barium, est due à ce que le $SrTiO_3$ est cubique dans la gamme des températures explorées. L'action de Sr est donc de repousser vers les faibles températures la transition de la phase cubique en phase quadratique. Et ceci n'est pas en rapport avec la nature diélectrique du Titanate de Strontium dans sa phase quadratique, si elle existe.

La courbe $\frac{1}{\varepsilon_r} = f(\theta)$ que nous avons obtenue pour $SrTiO_3$ indique que la loi de Curie-Weiss est vérifiée aux erreurs de mesure près et avec une rupture de pente que nous avons déjà signalée.

Par extrapolation de cette droite, nous obtenons une température de Curie voisine de 60° K, alors que Gränischer et Jakits (8) obtiennent une valeur de l'ordre de 30° K. Notre résultat est certainement entaché d'une erreur, car nous n'avons pas de points expérimentaux pour les températures inférieures à 100° K.

H.D Megaw signale qu'aucune transition n'a été observée pour le $SrTiO_3$ pur bien que des mesures aient été conduites jusqu'à 1,3° K. (Travaux de Hulm (15).

Cette absence de transition apparente, associée à une vérification correcte de la loi de Curie-Weiss pourrait faire supposer que $SrTiO_3$ est antiferroélectrique aux basses températures. Cependant C. Kittel (16) affirme que ces faits ne sont pas suffisants pour que l'on puisse conclure à l'existence d'un état antiferroélectrique.

III. VERIFICATION DES VALEURS DU FACTEUR DE CHAMP β.

Nous avons obtenu pour β des valeurs comprises entre $1,75\ 10^{-3}$ et $2,75\ 10^{-3}$ et réparties suivant la courbe 23.

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur du résultat obtenu par Von Hippel (3) sur le titanate de Barium pur.

Il est un moyen de vérifier ses valeurs de β qui sont très faibles par comparaison au facteur $\frac{1}{3}$ de la formule de Lorentz.

Lorsque le cristal ferroélectrique quadratique passe à l'état cubique et paraélectrique, il y a disparition de la polarisation spontanée. Ceci correspond à l'absorption par le cristal de l'énergie :

$$W_1 = \frac{1}{2} \beta \frac{P^2}{\varepsilon_0}$$

En prenant pour β la valeur de $2,5\ 10^{-3}$ que nous obtenons pour $BaTiO_3$ pur, et $P_S = 18\mu$ C/cm^2, valeur donnée par Merz (17), nous obtenons

$$W_1 = -0,185 \text{ calorie/gramme}$$

../..

D'autre part, la transition entre phases étant du premier ordre, il y a une variation discontinue du volume de la maille élémentaire. Nous pouvons alors utiliser, avec une assez bonne approximation la relation de Clapeyron donnant la chaleur latente de changement de phase.

$$L_{1,2} = \frac{T}{J} (V_2 - V_1) \frac{\Delta p}{\Delta \theta}$$

D'après les mesures de Merz (18) $\frac{\Delta p}{\Delta \theta} = \frac{10^3}{5,8} \simeq 172$ atm./degré. Kay et Vousden (19) ont obtenu la valeur 0,02 A°3 pour la différence $V_2 - V_1$.

Avec ces données nous trouvons :

$$L = - 0,085 \text{ calorie/gramme.}$$

Cette quantité de chaleur est également absorbée lorsque la transformation a lieu dans le sens quadratique → cubique. Si nous supposons que ces deux phénomènes entrent seuls en jeu à la transition, la chaleur totale de transformation est :

$$W = W_1 + L = - 0,27 \text{ calorie/gramme.}$$

Ce calcul a été effectué à partir de données valables pour un monocristal. Il est certain que d'autres participations énergétiques doivent intervenir dans le cas d'une céramique. En particulier, il faudrait tenir compte d'une énergie élastique traduisant les tensions importantes régnant dans l'échantillon fritté dans la phase cubique.

La mesure expérimentale de l'énergie absorbée par $BaTiO_3$ à la transition devrait donner une valeur légèrement plus faible que 0,27 calorie/gramme. En effet, l'énergie élastique est de signe opposé aux deux autres contributions énergétiques.

De plus, si les vafiations de β en fonction de la teneur en Barium des échantillons sont correctes, il doit y avoir une variation sensible de la chaleur de transition en fonction du pourcentage en Barium. Nous ne pouvons pas prévoir le sens de cette modification, car nous ignorons si la polarisation spontanée reste constante ou non lorsque les ions strontium remplacent progressivement les ions barium.

IV. REMARQUES A PROPOS DES COURBES EXPERIMENTALES.

Nous avons déjà noté la croissance de la permittivité ε_r dans la zone paraélectrique pour des températures voisines de 300° C. Ce fait, observé sur tous les échantillons, rend impossible l'extrapolation préconisée par Gränischer (8) pour évaluer ε_0 : terme additif à la loi de Curie-Weiss.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - Tc}$$

../..

Cet auteur introduisait ce terme ε_o pour expliquer la variation de ε_r aux températures élevées.

Les résultats que nous obtenons nous permettent d'affirmer, qu'à la fréquence de 1000 cycles par seconde :

- La permittivité diélectrique ne tend pas vers une valeur faible, au contraire, elle croît, lorsque la température dépasse 300° C. En même temps, les pertes diélectriques passent par un maximum assez élevé.

- De ce fait, la loi de Curie-Weiss, même sous la forme

$$\varepsilon_r = \varepsilon_o + \frac{C}{T - Tc}$$

est loin d'être vérifiée sur tout le domaine de températures exploré.

En effet, les courbes $\frac{1}{\varepsilon_r} = f(\theta)$ que nous publions ne représentent qu'une partie de nos résultats. Si l'on continue de tracer ces graphiques aux températures plus élevées, elles présentent l'aspect de la figure 25 qui est tracée pour la céramique $(Ba_{70}\ Sr_{30})\ TiO_3$, à titre d'exemple.

Cette courbe semble être de nature hyperbolique si on la rapporte à des axes rectangulaires faisant un angle α avec les axes habituels.

Pour vérifier une telle variation expérimentale, la loi de Curie-Weiss devrait être du second degré en T-Tc.

Nous supposons que l'augmentation de la permittivité diélectrique aux températures élevées est due à la participation de plus en plus importante des ions à la polarisation induite.

A ce moment, le maximum observé pour les pertes diélectriques pourrait s'interpréter comme correspondant à un maximum de "viscosité" du milieu. Ceci serait dû à l'intéraction de l'énergie d'agitation thermique et de l'énergie de déplacement périodique des ions sous l'effet du champ électrique de mesure.

V. CALCUL THEORIQUE DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION ENTRE PHASES CUBIQUE ET QUADRATIQUE.

Nous admettrons schématiquement que la transition de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique se produit lorsque l'énergie d'agitation thermique est assez importante pour s'opposer à l'énergie d'orientation des dipoles dans le champ interne. Il y a alors désorganisation du système de dipoles et disparition de la polarisation spontanée.

../..

Vérification Loi de Curie-Weiss

$(Ba_{70} Sr_{30}) TiO_3$

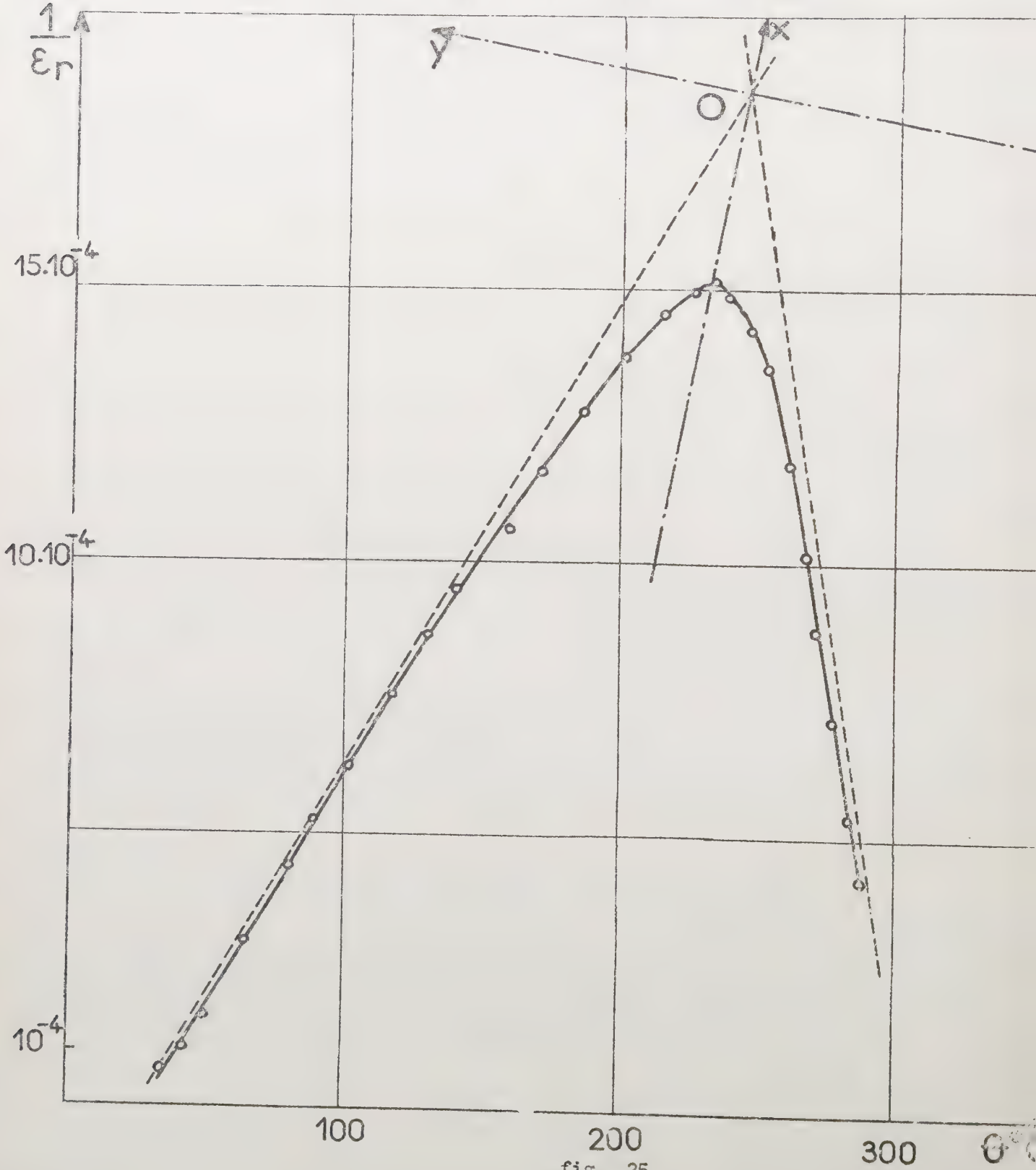


fig. 25

Nous supposons, en outre, que les polarisabilités électroniques et atomiques ne varient pratiquement pas d'une phase à l'autre, du moins dans des zones assez proches du point de Curie. Nous pouvons donc utiliser la valeur de α calculée par les formules valables dans la zone paraélectriques.

Des formules suivantes :

$$P = N \alpha E'$$

$$E' = E + \frac{\beta}{\varepsilon_o} P$$

$$X = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} - 1 = \frac{P}{\varepsilon_o E}$$

nous déduisons :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_r}{N (1 + \varepsilon_r \beta)}$$

Dans la zone ferroélectrique, l'expression du champ interne est :

$$E' = E + \frac{\beta P_S}{\varepsilon_o} + \frac{\beta}{\varepsilon_o} N \alpha E'$$

Nous remplaçons α par sa valeur trouvée précédemment, et nous admettons que ε_r varie au-dessus du point de Curie suivant la loi établie par C. Kittel (20):

$$\varepsilon_r = - \frac{C}{2 (T-\theta)}$$

θ = température de Curie obtenue par extrapolation graphique.

Nous obtenons ainsi pour E' :

$$E' = \frac{E + \frac{\beta}{\varepsilon_o} P_S}{1 + \frac{C}{2 (T-\theta) - \beta C}}$$

Dans cette expression nous pouvons négliger E champ appliqué extérieurement qui vaut environ 1000 volts/mètre, par rapport à la participation de la polarisation spontanée valant 7.10^7 volts/mètre.

Ecrivons l'égalité des énergies thermique et électrique à la transition

$$kTc = - \mu E'$$

$$kT_c + \mu E' = 0$$

En remplaçant E' par l'expression calculée ci-dessus nous obtenons une équation du second degré en Tc :

$$2 k T_c^2 + 2 T_c (\mu \frac{\beta}{\varepsilon_o} P_S - k\theta) - \mu \frac{\beta}{\varepsilon_o} P_S (2 \theta - \beta C) = 0$$

Nous prenons les valeurs suivantes pour le Titanate de Barium pur :

μ = moment de la maille élémentaire = $16,64.10^{-30}$ c. m.
P_S = 26 10^{-2} coulomb/m^2

../..

Ces deux valeurs ont été prises dans la littérature, tandis que les suivantes sont nos résultats expérimentaux.

$$\beta = 2,5 \ 10^{-3}$$

$$C = 150\ 000$$

$$\theta = 380^\circ K$$

Avec ces données, l'équation en T_c admet deux racines :

$$T_{c1} = - 121^\circ K$$

$$T_{c2} = 412^\circ K$$

Cette dernière solution est de l'ordre de grandeur du résultat obtenu expérimentalement : 384° K.

Nous pouvons conclure que la théorie sommaire du changement de phase semble ainsi confirmée.

Notre résultat est en complet desaccord avec celui de C. Kittel (20) qui obtenait $Tc \simeq 1400^\circ K$, valeur n'ayant aucun point commun avec les résultats expérimentaux.

Nous avons l'intention de vérifier si ce calcul s'applique aux solutions solides (Ba,Sr) TiO_3. Mais ceci suppose la connaissance de la polarisation spontanée de ces cristaux mixtes.

C O N C L U S I O N .

-o-o-o-o-

Dans ce travail, nous avons étudié, systématiquement et dans une gamme de températures, les propriétés diélectriques d'échantillons polycristallins de cristaux mixtes (Ba,Sr) TiO_3, que nous avons fabriqués.

La reproductibilité de nos mesures nous permet d'affirmer la forte probabilité d'une surstructure dans les solutions solides contenant entre 65 et 75 % de Barium.

Un calcul utilisant un schéma simple du bilan des échanges d'énergie au cours des transformations structurales, nous a donné avec une bonne approximation la valeur expérimentale de la température de transition du Titanate de Barium.

Nous avons proposé d'autre part un moyen expérimental de vérifier les valeurs que nous avons obtenues pour le facteur de champ β.

Cependant d'autres mesures seraient nécessaires à l'achèvement de cette étude. Nous pensons en particulier à des déterminations précises de la polarisation spontanée, des énergies thermiques mises en jeu aux points de transition et à l'étude structurale des échantillons aux Rayons X.

Nous n'avons pu interpréter le comportement diélectrique des matériaux aux hautes températures. Cette dernière observation sera reprise sur des monocristaux.

-o-o-o-o-

BIBLIOGRAPHIE.

(1) DURAND E. Electrostatique et magnétostatique. Masson 1953

(2) G. SHIRANE, F. JONA et R. PEPINSKY. Some aspects of ferroelectricity Proceedings of the IRE . Dec. 1955 p. 1738 à 1790.

(3) A. VON HIPPEL. Molecular scierce and molecular engineering. The technology press of M.I.T. 1959 chapter XV.

(4) W. KANZIG. Ferroelectrics and antiferroelectrics. Solid state physics vol. 4 1957

(5) W.J. MERZ. Physical review 76, 1221 - 1949.

(6) G.H. JONKER, J.H VAN SANTEN. Properties of $BaTiO_3$ in connection with its crystal structure. Science-Vol. 109 - 1949

(7) E.T. JAYNES. Ferroelectricity. Investigations in Physics. n° 1 Princeton University Press 1953.

(8) H. GRANICHER. O. JAKITS. Uber die dielektrischen Eigenschaften und Phasen un wandlungen bei Mischkristall - systemem vom Perowskittyp. Supplemento al vol XI. série IX del Nuovo Cemento 1954.

(9) I.A. SMOLENSKI et K.H ROSLACHEF. Propriétés ferroélectriques des solutions solides du système (Ba,Sr) TiO_3 Revue de Physique Appliquée - Tome 24. chap. 10 1954

(10) L. EYRAUD. Thèse Lyon 1956.

(11) P. TURLIER. Thèse Lyon 1959.

(12) H. SACHSE. Les ferroélectriques (traduction) Dunod 1958

(13) S. KOMURA. Solid state reaction between Barium Titanate and Strontium Titanate. Journal of the physical Society of Japan Vol. 11 n° 9 -1956.

(14) H.D. MEGAW. Ferroelectricity in crystals. Methuen et CO. LTD 1957

(15) J.K. HULM. Proc. Phys. Soc. 63. 118' - 1950.

(16) C. KITTEL. Théorie of antiferroelectric crystals. Physical Review vol. 82 n° 5 1951

(17) W.J. MERZ. Physical Review vol. 91 p. 513. 1953

(18) W.J. MERZ. Physical Review vol. 77 p. 513. 1950

(19) H.F. KAY, P. VOUSDEN. Symmetry changes in Barium Titanate at low temperature on their relation to its ferroelectric properties. Phil. Mag. série 7, vol. 40 n° 309 1949

(20) C. KITTEL. Introduction to Solid State Physics chap. 8 John Wiley & Sons 1956

VU :

Les Membres du Jury,

MM. R. BERNARD

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

L. EYRAUD

VU
et approuvé :

Pour Le Doyen de la Faculté
des Sciences

l'Assesseur,

J. BRACONNIER

VU et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 14 juin 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS..